

Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie für Dieselabgaskatalysatoren

und deren Anwendung für die Evaluierung der chemischen Deaktivierung von Fe-Zeolith-NH₃-SCR-Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Paul Michael Kern
aus Gießen

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Koreferent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Hess
Tag der Einreichung:	17. Dezember 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Februar 2011

Darmstadt, 2011

D17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2006 bis April 2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen:

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Entwicklung einer Technologieplattform zur Untersuchung der chemischen Vergiftung von NH₃-SCR- und NO-Oxidationskatalysatoren mit kombinatorischen und rationalen Mitteln
Chemie Ingenieur Technik, **2009**, 81, 289-296.

M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus:

High-Throughput-Study of the Effects of Inorganic Poison and Additives to NH₃-SCR Catalysts – Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂-Catalysts
Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 95, 39-47.

P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus:

High-Throughput-Study of the Effects of Inorganic Poison and Additives to NH₃-SCR Catalysts – Part II: Fe-Zeolite Catalysts
Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 95, 48-55.

Vorträge:

C. Breuer, M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Application of Monoliths as Highly Parallelized Micro Reactors for Environmental Catalysis
EuroCombiCat 2007, European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Throughput Technologies, 22-25. 04. 2007, Tagungsband S. 35, Bari/Italien

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Chemical Deactivation of NH₃-SCR Catalysts for NO_x Abatement in Mobile Sources
Europacat VIII – From Theory to Industrial Practise, 26-31.08.2007, Präsentation O18-5, Turku/Finnland

M. Lucas, P. Kern, M. Klimczak, P. Claus:

Deaktivierung von Nachbehandlungssystemen für Euro IV und Euro V
Frühjahrstagung der Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen 2008 – Informationstagung Motoren, 03.04.2008, Tagungsband S. 109-134, Frankfurt am Main

M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Deactivation of Diesel Catalysts by Inorganic Poisons
17. Aachener Kolloquium – Fahrzeug- und Motorentechnik, 06.-08. 10. 2008, Aachen

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Deaktivierung von Abgasnachbehandlungssystemen für Euro IV und Euro V
Frühjahrstagung der Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen 2009 – Informationstagung Motoren, 02.04.2009, Tagungsband S. 69-96, Bad Neuenahr.

Poster

M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:
Chemische Deaktivierung realer SCR-Katalysatoren,
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. 02. 2008, Poster P48, Weimar

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:
Chemical Deactivation of SCR-Catalysts,
5th International Conference on Environmental Catalysis, 31.08. – 03.09.2008, Tagungsband S. 455,
Belfast/Nordirland.

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:
Development of a High-Throughput Technique suitable to the NH₃-SCR Reaction and DoE-planned
Investigation of Deactivating Effects of Inorganic Additives to V₂O₅-WO₃/TiO₂ and Fe zeolite Catalysts.
5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science, 28.09.-
02.10.2008, Poster Nr. 1040, Seeon/Deutschland.

Danksagung:

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Peter Claus für sein Vertrauen, die Möglichkeit der Anfertigung der interessanten Arbeit in seinem Arbeitskreis und wissenschaftliche Diskussionen.

Besonders großen Dank schulde ich auch Dipl. Ing. Martin Lucas für die umfangreiche Unterstützung, die wissenschaftliche Diskussionsbereitschaft und die Einführung auch in die praktische Ingenieurwissenschaft.

Dr. M. Klimczak für die gute Zusammenarbeit.

Denjenigen meiner Kollegen, an der TU Darmstadt aber auch extern, die mich bei der Anwendung unterschiedlicher Messtechniken aktiv unterstützt haben: K. Lehnert, P. Balle, J. Stummeyer, U. Kunz, F. Klasowski und T. Schulz. Prof. M. Hunger von der TU Stuttgart und Prof. W. Maier von der TU Saarbrücken und den beteiligten Personen in diesen Arbeitsgruppen.

Dipl. Ing. T. Heinzelmann danke ich für die Durchführung ihrer Diplomarbeit unter meiner Betreuung und die dabei geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre und manche lustige Zeit auch abseits der Chemie; insbesondere A. Brandner für Diskussionen und Unterhaltungen auf dem Fluchtbalkon.

Der Forschungsvereinigung für Verbrennungsmaschinen (FVV), Frankfurt am Main, für die Finanzierung der Arbeiten.

Das größte Dankeschön meinen Eltern, meinem Bruder Jan und meiner Freundin Anne für die immerwährende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	01
2	Stand der Wissenschaft und Technik	03
2.1.	Hochdurchsatzexperimente und Kombinatorik in der heterogenen Katalyse	03
2.1.1.	Grundlagen und Begriffsdefinitionen	03
2.1.2.	Anwendungsbeispiele im Kontext der selektiven katalytischen Reduktion von NO _x	06
2.2.	Chemische Deaktivierung von Heterogen-Katalysatoren	07
2.3.	Allgemeine reaktionstechnische Aspekte der Autoabgaskatalyse	10
2.4.	Eintrag anorganischer Gifte in Abgasnachbehandlungssysteme von Automobilen – Quellen und Mengen, Eintragsformen	12
2.5.	Schadstoffentstehung im Dieselmotor und Zusammensetzung der Abgase	14
2.6.	Katalytische Verfahren zur Reduktion von NO _x in mageren Abgasen	16
2.6.1.	Die direkte katalytische Zersetzung von NO _x	16
2.6.2.	Die nichtselektive katalytische Reduktion (NSCR)	16
2.6.3.	NO _x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren (NSR/LNT)	17
2.6.4.	Selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (CH-SCR)	18
2.6.5.	Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (NH ₃ -SCR)	19
2.7.	Chemische Grundlagen der selektiven katalytischen Reduktion von NO _x mit Ammoniak	20
2.7.1.	Reaktionsnetzwerk	20
2.7.1.1	Standard-SCR-Bedingungen (stickstoffdioxidarme Abgase)	21
2.7.1.2	„Fast-SCR-Bedingungen“ (Stickstoffdioxid reiche Abgase)	22
2.7.2.	V ₂ O ₅ /TiO ₂ und V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Ammoniak – Mechanismus und chemische Deaktivierung	23
2.7.3.	Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO _x mit NH ₃	24
2.7.3.1	Das Stoffsystem Fe-BEA bzw. Fe-MFI	24
2.7.3.2	Mechanismus und Einflussfaktoren auf die katalytische Performance	27
2.8.	Chemische Deaktivierung von Fe-Zeolithen als NH ₃ -SCR Katalysatoren durch anorganische Additive	28
3	Motivation und Zielstellung dieser Arbeit, Lösungsweg	31
4	Experimenteller Teil	33
4.1.	Reaktorgeometrien	33
4.1.1.	Monolithkörper für Hochdurchsatzuntersuchungen	33

4.1.2.	Monolithkörper für Untersuchungen in anwendungsnahe Maßstab („Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen)	34
4.2.	Katalysatoren	34
4.3.	Beschichtung von keramischen Wabenkörpern mit Fe-Zeolithen	35
4.4.	Katalysatorvergiftung – Angewendete Methoden für die Belastung eines katalytischen Washcoats mit anorganischen Additiven oder Giften	36
4.4.1.	Vorläuferverbindungen für Katalysatorgifte	36
4.4.2.	Präparation von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen	36
4.4.3.	Vergiftung monolithischer Katalysatoren (15 cm ³) durch Imprägnierung	39
4.4.4.	Vergiftung monolithischer Katalysatoren (15 cm ³) durch Durchsatz von anorganischen Aerosolen und Gasen	39
4.5.	Vergiftung von Fe-Zeolith-Pulvern durch „Incipient-Wetness“	40
4.6.	Aktivitätsuntersuchungen	41
4.6.1.	Aktivitätsuntersuchungen in Hochdurchsatzgeometrie	41
4.6.2.	Aktivitätsuntersuchungen in anwendungsnahe Maßstab (Scale-up)	43
4.6.3.	Aktivitätsuntersuchungen an Pulverkatalysatoren	44
4.6.4.	Abgasanalytik	45
4.7.	Charakterisierungsmethoden	46
4.7.1.	N ₂ -Physisorption	46
4.7.2.	Temperaturprogrammierte Desorption von NH ₃ und NO ₂ (NH ₃ -TPD, NO ₂ -TPD)	47
4.7.3.	Diffuse-Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)	47
4.7.4.	UV-VIS-DRS	47
4.7.5.	„Magic Angle Spinning“ Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR)	48
4.7.6.	Röntgendiffraktometrie an Pulverproben (XRD)	48
4.7.7.	Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA)	48
4.7.8.	Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	48
4.8.	Katalysatornomenklatur	48
5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1.	Charakteristika der aufgebauten Hochdurchsatztechnik	49
5.1.1.	Technische Lösungen	49
5.1.1.1	Gasversorgung	50
5.1.1.2.	Heizzone I: Reaktorsegment	50
5.1.1.3	Heizzone II: Bewegungszone des Dosier- und Probenahmesystems	51
5.1.1.4	Heizzone III: Membranfaltenbalg	53
5.1.1.5	Automatisierung, Mess- und Regelungsstrecken	54
5.1.1.6	Besonderheiten der FTIR-Analytik und automatisierte Auswertung von Daten aus Hochdurchsatzuntersuchungen	54

5.1.2.	Eigenschaften des Parallel-Reaktors	55
5.1.2.1	Strömungszustände	55
5.1.2.2	Temperaturverteilung im Reaktor	56
5.1.2.3	Messung ohne Washcoat	57
5.1.3.	Messgenauigkeiten bei Untersuchungen an Reduktions- und Oxidationskatalysatoren	58
5.2.	Chemische Elementanalysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren	60
5.3.	Ergebnisse an Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Ammoniak	62
5.3.1.	Aktivitätsdaten unvergifteter Fe-Zeolith-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktorgeometrien	62
5.3.2.	Charakterisierungen und Kenndaten des unvergifteten, pulverförmigen Fe-MFI-SCR-Katalysators	64
5.3.3.	Bemerkung zur Bewertung der beobachteten Selektivitäten vergifteter Katalysatoren in Hochdurchsatzuntersuchungen	67
5.3.4.	Katalysatordeaktivierung durch Alkalimetalle	68
5.3.5.	Katalysatordeaktivierung durch Erdalkalimetalle	74
5.3.6.	Katalysatordeaktivierung durch Bestandteile des Schmiermitteladditivs ZDDP: Phosphate und Zink	78
5.3.7.	Die Belastung mit den Übergangsmetallen Chrom, Kupfer und Eisen	84
5.3.8.	Belastung mit Schwefel als Sulfat	90
5.3.9.	Übersicht über Resultate an Fe-Zeolith-Katalysatoren	91
6	Zusammenfassung	93
6.1.	Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie für Diesellabgaskatalysatoren	93
6.2.	Chemische Deaktivierung von Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO _x mit NH ₃	94
7	Anhang	96
7.1	Katalysatornomenklatur	96
7.2	Auswertung katalytischer Tests: Berechnung primärer Zielgrößen	97
7.3	Tabellarische Dokumentation von Ergebnissen katalytischer Tests	98
7.3.1	Ergebnisse der Hochdurchsatzuntersuchungen: Fe-MFI-Zeolithe	98
7.3.2	Ergebnisse der Hochdurchsatzuntersuchungen: Fe-BEA-Zeolithe	107
7.3.3	Ergebnisse des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen	116
7.4	Ergänzende Informationen zu angewendeten experimentellen Methoden	119

7.4.1	Ergänzende Information zur genutzten FTIR-Analytik für die quantitative Analyse stickoxidhaltiger Abgase und zu deren Kalibrierung	119
7.4.2	Kurzbeschreibung der praktischen Durchführung eines Hochdurchsatzversuches	122
7.4.3	Die pH-Werte verwendeter Imprägnierlösungen und deren Einfluss auf Messwerte im „Multichannelreaktor“	125
7.5	Ergänzungen zu angewendeten Methoden für die Charakterisierung von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren	126
7.5.1	Bandenzuordnungen in UV-VIS-Spektren von Fe-Zeolithen	126
7.5.2	Bandenzuordnung in IR-Spektren von Fe-Zeolithen nach deren Sättigung mit Ammoniak	126
7.5.3	Dokumentation vorhandener Pulverdiffraktogramme von Fe-Zeolith-Katalysatoren	127
7.5.4	²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren vergifteter Fe-Zeolith-Katalysatoren	129
7.6	Ergänzende Informationen zum Eintrag von potentiellen anorganischen Giften in Abgasnachbehandlungssysteme von Automobilen	130
7.6.1	Die Gehalte verschiedener Betriebsstoffe an potentiellen anorganischen Giften	130
7.6.2	Beispiele gebräuchlicher Motoröladditive	131
7.6.3	Schätzwerte für den Durchsatz anorganischer Elemente durch Diesel-Abgasnachbehandlungssysteme	131
7.6.4	Übersicht über chemische Analysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren in der Literatur	132
8	Abbildungsverzeichnis	133
9	Abkürzungsverzeichnis	136
10	Literaturverzeichnis	138

1. Einleitung

Die Zahl der jährlichen Neuzulassungen von Diesel-Kraftfahrzeugen, sowohl im Bereich der Personenkraftfahrzeuge wie auch im Schwerlastbereich, stieg bis zum Jahr 2007 kontinuierlich an (Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1: Neuzulassungen Diesel-PKW in Deutschland und Anteil am Gesamtabsatz [1]

Jahr	1999	2001	2004	2007
Neuzulassungen (% Diesel)	852849 (22)	1155324 (35)	1437346 (44)	1501566 (48)

Ein wichtiger Grund für die steigende Popularität von Diesel- im Vergleich zu Ottomotoren ist die höhere Energieeffizienz von Diesellaggregaten, die aufgrund des höheren möglichen Verdichtungsverhältnisses und der Qualitätssteuerung des Verbrennungsprozesses einen höheren Wirkungsgrad aufweisen. Im Zuge der Verknappung fossiler Brennstoffe und der Einführung von Richtlinien und Grenzwerten für die CO₂-Emission werden Dieselmotoren in Zukunft weiterhin an Bedeutung gewinnen.

Dieselabgase enthalten unverbrannte Kohlenwasserstoffe (CH, CO), Stickoxide und, im Gegensatz zu Ottomotoren, signifikante Mengen von Rußpartikeln. Im Jahr 2003 betrug der Anteil des durch Automobile emittierten NO_x 55 % der Gesamtemission in den USA, die weltweite Gesamtemission an NO_x in die Atmosphäre betrug in diesem Jahr ca. 30 Millionen Tonnen.

NO_x-Emissionen in den USA (2003)

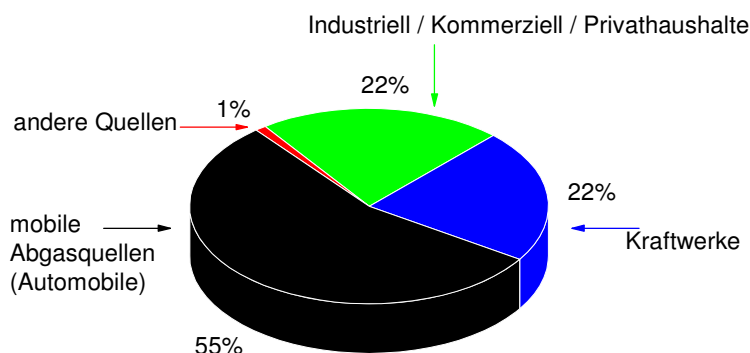


Abbildung 1-1: Anteil mobiler Abgasquellen an NO_x-Abgasemissionen in den USA, 2003 [2].

Grenzwerte für die Emission von Dieselruß, der neben elementarem Kohlenstoff aus karzinogenen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, sowie für Stickoxide, deren Emission die Bildung von bodennahem Ozon, Smog und saurem Regen verursacht, werden in der Europäischen Union mittels der so genannten Euro-Normen geregelt (Tabelle 1-2).

Tabelle 1-2: Abgasgrenzwerte nach Euro-Normen für Partikel- und NO_x-Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen [3]

Abgasstufe	Einheit	Euro 0 (1998)	Euro 3 (2000/2001)			Euro 4 (05/06)		Euro 5 (08/09)	
Prüfzyklus		ELR	ESC	ETC	ESC	ETC	ESC	ETC	
Partikel	g/kWh		0,1	0,16	0,02	0,03	0,02	0,03	
NO _x	g/kWh	15,8	5,0	5,0	3,5	3,5	2,0	2,0	

Die seit 2009 gültige Euro V-Norm schreibt für Nutzfahrzeuge Emissionsgrenzwerte von 0.02 g/kWh Dieselruß und 2 g/kWh NO_x vor.

Die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für unverbrannte Kohlenwasserstoffe wird durch die Nutzung von Dieseloxydationskatalysatoren sichergestellt, die in der Kraftfahrzeugindustrie seit der Einführung der Euro 3-Norm in Dieselfahrzeugen eingesetzt werden. Die Einhaltung der Grenzwerte für die Partikel- und NO_x-Emission konnte bis zu diesem Zeitpunkt durch die Anwendung innermotorischer Maßnahmen (Abgasrückführung, Hochdruckinjektion,...) sichergestellt werden [4]. Seit der Einführung der Euro IV-Norm im Jahr 2005 ist jedoch die Nutzung katalytischer Systeme zur Reduktion von Partikel- (Russfilter, katalytischer Russfilter) und Stickoxidemissionen (NSR, SCR, NSCR) im Kraftfahrzeugbereich unumgänglich.

In kontemporären Systemen zur Diesel-Abgasnachbehandlung im Schwerlastbereich (z.B. MAN TGA IV-System, Abb.1-2) wird häufig auf die Nutzung eines Partikelfilters verzichtet. Die Diesellaggregate arbeiten dann bei Betriebspunkten, bei denen aus dem Verbrennungsprozess nur geringe Partikelemissionen, dafür aber hohe NO_x-Konzentrationen im Abgas resultieren (z.B. hohe Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen, s. Pkt. 2.5). Diese werden durch Nutzung eines katalytischen Systems zur Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff gemindert [4].

In Personenkraftwagen mit Dieselmotoren kommen zu diesem Zweck hauptsächlich NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren (NSR-Technologie) zum Einsatz [5]. Diese Katalysatorsysteme erfordern allerdings periodische Regenerationen unter fetten¹ Betriebsbedingungen, was in einem bedeutenden motortechnischen Aufwand resultiert.

Im Schwerlastbereich hat sich das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak als effizienter erwiesen [6]. Dieses zeichnet sich im Gegensatz zur NSR-Technologie durch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bei geringem motortechnischem Aufwand aus, setzt jedoch die Versorgung mit einem zusätzlichen Betriebsstoff (Ammoniak bzw. wässrige Harnstofflösung als Reduktionsmittel) voraus. NH₃-SCR-Systeme beinhalten neben dem eigentlichen Reduktionskatalysator optional auch einen Harnstoffhydrolyse-Katalysator und einen nachgeschalteten NH₃-Oxydationskatalysator zur Minimierung der Emission von überschüssigem Ammoniak [6]. Weiterhin gestattet ein vorgeschalteter NO-Oxydationskatalysator, durch den im Abgas ein Verhältnis von NO/NO₂ = 1 eingestellt wird, eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeuten an Stickstoff (DeNO_x-Aktivität) und somit eine Volumenreduktion des Nachbehandlungssystems [6-8].

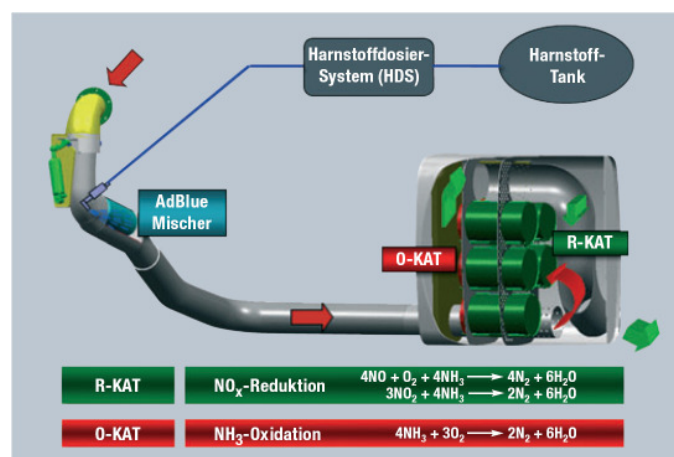


Abbildung 1-2: MAN-TGA-IV-System: Abgasnachbehandlung in Serien-LKW mittels NH₃-SCR [9].

Sowohl NSR-Katalysatorsysteme wie auch NH₃-SCR-Katalysatorsysteme zeigen über die Gesamtbetriebsdauer (200000 km Laufleistung für PKW; 500000 km Laufleistung für Lastkraftwagen)

¹ Der Begriff kennzeichnet sauerstoffreiche Abgase. Eine detailliertere Definition des Begriffs ist gegeben in Abschnitt 2.5 dieser Arbeit.

in Feldversuchen wie auch in Versuchen am Motorprüfstand Aktivitäts- und Selektivitätsverluste trotz des Betriebs mit bleifreien und schwefelarmen Kraftstoffen [10,11].

Die Stabilität industriell verwendeter Katalysatorsysteme gegen hydrothermale Alterung, worunter im Kontext der Abgaskatalyse die Langzeitstabilität von katalytischen Nachbehandlungssystemen gegenüber thermischer Alterung bei gleichzeitiger Belastung mit Wasserdampf verstanden wird, ist bis zu Temperaturen von 600 °C hinreichend belegt [6,12]. Aktivitätsverluste am Realsystem über die Betriebsdauer eines Automobils werden in der Literatur vor allem der Adhäsion anorganischer Kraft- und Schmierstoffkomponenten, also der chemischen Katalysatordeaktivierung, zugeschrieben [13].

Im Fall der NSR-Technologie („*NO_x-Storage-Reduction*“, s. Pkt. 2.6.3) konnte z.B. nachgewiesen werden, dass Aktivitätsverluste z.B. durch Reaktion der NO_x-Speicherkomponente mit Aluminium, welches durch Motorabrieb und Lösungsvorgänge im Kraftstofftank in das Abgas gelangt, verursacht werden (Bariumaluminat-Bildung, [14]). Die Evaluierung der Wirkungen von potentiellen anorganischen Giften auf Katalysatoren, die Bestandteil eines Systems für die selektive Reduktion von NO_x mit NH₃ in mobilen Abgasquellen sein können, mittels einer neu entwickelten Hochdurchsatztechnologie ist Thema dieser Arbeit.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Hochdurchsatzexperimente und Kombinatorik in der heterogenen Katalyse

2.1.1. Grundlagen und Begriffsdefinitionen

In den 80 er Jahren des vorhergehenden Jahrhunderts etablierte sich im Bereich der Pharmaforschung die Hochdurchsatztechnik als eine neuartige Methodik für die Entwicklung neuer, bioaktiver Wirkstoffe. Im Gegensatz zu der bis dahin etablierten Vorgehensweise, nämlich einer wissensbasierten Synthesestrategie für ein definiertes Zielmolekül, werden dabei sehr viele chemische Synthesen (bis zu 1000) parallel unter Nutzung von Robotertechnik durchgeführt. Chemische (z.B. funktionale Bausteine für organische Zielmoleküle, sog. „*Building Blocks*“) und physikalische Variablen werden dabei statistisch permutiert. Aus einer derartigen Parallelsynthese resultiert eine Stoff- bzw. Materialbibliothek, die, eine sorgfältige Versuchsvorbereitung und –planung vorausgesetzt, die Identifikation einer optimalen Formulierung im untersuchten Parameterraum zulässt. Eine grundlegende Arbeit zur Übertragung der in der Pharmaforschung etablierten kombinatorischen Methodik auf das Forschungsfeld der anorganischen Festkörperchemie bzw. der Materialentwicklung stammt von Schulz et al. [15] im Rahmen der Entwicklung eines neuen Hochtemperatur-Supraleiters.

Nach Maier et al. [16] ist die kombinatorische Katalysatorentwicklung ein Teilaspekt der Hochdurchsatztechnologie. Dabei bezeichnet der Begriff „Kombinatorik“ Experimente, bei denen Elemente unterschiedlicher Materialien oder Komponenten einer Rezeptur miteinander auf Basis statistischer Experimentplanung, globaler Suchstrategien oder nach dem Zufallsprinzip kombiniert werden. Die systematische „*one at a time*“ Variation gegebener Parameter wie Zusammensetzung, Druck oder Temperatur zur Bestimmung des Wertebereichs wiederum anderer, abhängiger Parameter in parallelisierten Testungen stellt kein kombinatorisches, sondern ein Hochdurchsatzexperiment dar. Der Begriff Hochdurchsatz ist somit Überbegriff für parallelisierte Entwicklungs- oder Messverfahren, die auf kombinatorischen Strategien oder auch auf rein numerischer Parametervariation aufbauen. Der Terminus Hochdurchsatztechnologie bezeichnet im Kontext der Katalyse die für die schnelle, parallelisierte Präparation und Testung von Katalysatoren notwendigen Arbeitsabläufe und apparativen Aufbauten.

Ein kombinatorisches Hochdurchsatzexperiment im Kontext der Katalysatorentwicklung besteht idealisiert [17, 18] aus vier Phasen („*Design*“- Versuchsplanung, „*make*“-Entwicklung und Durch-

führung reproduzierbarer, parallelisierter Synthesestrategien, „test“-Entwicklung und Durchführung reproduzierbarer, parallelisierter Testungs- und Auswertungsverfahren, „model“-Modellbildung auf Basis phänotypischer Variablen oder intrinsischer, physikalischer Deskriptoren→QSAR²).

Für die experimentelle Versuchsplanung werden, abhängig von der Problemstellung und der Größe eines Suchraums, vor allem die folgenden Methoden verwendet:

- Statistische Versuchsplanung (DoE)
- Globale Suchalgorithmen
 - Genetische Algorithmen
 - Simulated Annealing
- Selbstlernende Systeme
 - „Artificial Neural Networks“ (ANN's)

Globale Suchstrategien und selbstlernende Systeme dienen der beschleunigten Auffindung von lokalen und globalen Optima in sehr großen Parameterräumen, die aufgrund der Vielzahl der Parameter und komplexer Zusammenhänge nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand mathematisch ganzheitlich beschrieben werden können. Die vorliegende Arbeit hat jedoch weder eine Katalysatorentwicklung noch -optimierung zum Thema, weshalb an dieser Stelle für weitergehende Informationen zu derartigen Strategien auf entsprechende Arbeiten verwiesen wird [19-21]. Soll in einem gegebenen multidimensionalen Parameterraum die komplette Antwortfläche einer abhängigen Größe modelliert werden, so werden häufig, wie auch in dieser Arbeit, Methoden der statistischen Versuchsplanung („Design of Experiments“) angewendet [22].

Während in der Materialforschung die etablierteste Technik für die automatisierte, parallele Synthese von Materialbibliotheken die Erstellung von Dünnschichtbibliotheken ist, haben sich im Bereich der kombinatorischen Entwicklung von Heterogenkatalysatoren so genannte „Array“-Synthesen von Heterogenkatalysatoren durchgesetzt. Sätze definiert zusammengesetzter Materialien werden in getrennten Reaktionsgefäßen präpariert (Mikrotiterplatten, Waferplatten). Mit Hilfe von Syntheserobotern lassen sich dabei eine Vielzahl von etablierten Methoden für die Präparation von Heterogenkatalysatoren in großer Geschwindigkeit durchführen bzw. in akzeptabler Qualität nachbilden, z.B. Imprägnierungen, Fällungen, Sol-Gel-Synthesen oder Ionenaustausch [16,23]. Materialien aus derartigen „Array“-Synthesen können mit unterschiedlichen Reaktorgeometrien kombiniert werden und sind, abhängig vom Grad der Miniaturisierung, auch individuell oder mittels spezieller HT-Charakterisierungstechnologien, wie z.B. serieller Röntgendiffraktometrie [24] oder orts aufgelöster Röntgenfluoreszenzanalyse [25], charakterisierbar.

Testverfahren bzw. apparative Aufbauten für die katalytische Untersuchung von Katalysatorbibliotheken lassen sich grob einteilen in so genannte „stage I“-Technologien („primary screening“) und „stage II“-Technologien („secondary screening“) [17,18]. Erstere bezeichnen Verfahren zur Testung hoch miniaturisierter Katalysatorbibliotheken, bei deren katalytischer Untersuchung auf quantitative Information zu Gunsten des Durchsatzes verzichtet wird. Eine Katalysatorbibliothek wird dabei idealerweise zeitlich vollständig simultan katalytisch getestet. Neben der orts aufgelösten Rastermassenspektrometrie [26] werden bildgebende Verfahren wie die IR-Thermographie [16] für die Identifikation von aktiven Bereichen sehr großer, hoch miniaturisierter „Arrays“ genutzt. Im Rahmen der Untersuchung von Materialbibliotheken mit vermindertem Miniaturisierungsgrad („secondary screening“) werden Parallelreaktoren, deren Geometrie bereits an der zu lösenden Problemstellung orientiert ist, für katalytische Testungen eingesetzt. Die Katalysatortestung erfolgt

² QSAR: „quantitative structure activity relationship“; Siehe auch die Erklärungen auf der folgenden Seite.

dann meist nicht vollständig simultan, sondern konsekutiv, z.B. durch Bewegung einer Probenahmesonde durch Einzelreaktoren oder durch das Schalten von Multiportventilen zum definierten Zuführen von Austrittsströmen zur Analytik. Als analytische Verfahren kommen, neben spektroskopischen Analyseverfahren für spezielle Problemstellungen (FTIR, UV-VIS), auch die Gas- und Flüssigkeitschromatographie zur Anwendung. Es existieren Verfahren, die den mit chromatographischen Analyseverfahren verbundenen Zeitaufwand im Rahmen der Anwendung in der Hochdurchsatztechnologie verringern. Ein Beispiel ist das von Trapp et al. entwickelte „*Multiplexing*“ [27], bei dem mittels Fourier-Transformationen definiert überlagerte Chromatogramme entfaltet werden.

Da im Zuge der zur massiven Parallelisierung von Katalysatortestungen und -synthesen notwendigen Miniaturisierung Hochdurchsatzuntersuchungen meist bei von der industriellen Anwendung deutlich abweichenden Bedingungen (Wärme- und Stofftransport, Fluidodynamik, Veränderungen der spezifischen Phasengrenzflächen, Temperatur- und Druckgradienten, etc.) durchgeführt werden, ist ein „*Scale-up*“ von Resultaten von Hochdurchsatzuntersuchungen und gegebenenfalls eine Optimierung der Resultate in anwendungsnaher Geometrie integraler Bestandteil einer derartigen Katalysatorentwicklung. Der „*Scale-up*“ bzw. die Validierung von durch Hochdurchsatzmethoden erhaltenen Resultaten in anwendungsnahen Geometrien ist ebenso ein Teil eines vollständigen, idealisierten Hochdurchsatzexperiments („*tertiary screening*“). Datenbank- und Visualisierungstechnologien, die auf die Dokumentation der experimentellen Resultate von Hochdurchsatzexperimenten sowie der exakten Präparations- und Testbedingungen in Bezug auf einzelne Bibliotheken ausgerichtet sind, werden kommerziell vertrieben wie auch von universitären Arbeitsgruppen entwickelt und angeboten. Mathematische Modelle von Antwortflächen auf Basis phänotypischer Deskriptoren (Zusammensetzung, Synthesedeskriptoren) sind, eine ausreichende Datenbasis vorausgesetzt, mit den Techniken der multivariaten Regression zugänglich.

Die Ableitung quantitativer Struktur-Eigenschafts- (QSPR) bzw. quantitativer Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (QSAR), durch die Eigenschaften einer Bibliothek auf Basis von physikalisch-chemischen Deskriptoren der einzelnen Einflussfaktoren (z.B. Elemente) beschrieben werden, ist sowohl in akademischem wie auch in ökonomischen Sinn ein sehr bedeutendes Ziel. Derartige validierte Modelle würden auch a priori die Identifikation von aktiven Zusammensetzungen gestatten, die nicht Teil des untersuchten Parameterraums waren. Im Bereich der Pharmaforschung und auch im Bereich der homogenen Katalyse sind hier bereits Modelle entwickelt worden, da definierten „*building blocks*“ gezielt physiko-chemische Eigenschaften bzw. Deskriptoren zugeordnet werden können [28].

Im Gegensatz hierzu ist die Ableitung von quantitativen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Bereich der heterogenen Katalyse noch umstritten und Gegenstand intensiver Grundlagenforschung. Die Identifikation von zur Beschreibung eines Heterogenkatalysators geeigneten Deskriptoren ist nicht ohne weiteres möglich, da dieser Parameterraum entsprechend der Vielzahl der möglichen Einflussparameter extrem groß ist und geeignete Stoffparameter in der Literatur nicht immer verfügbar sind. Die Komplexität möglicher Einflussfaktoren auf die Performance bereits eines monometallischen Metall/Träger-Katalysators ist bedeutend (Präparationsparameter, Aktivphase und Trägermaterialien und deren Eigenschaften und Wechselwirkungen, Reaktionsgeometrien und Reaktionsparameter).

Eine Bewertung des Standes der Wissenschaft und der Erfolgsaussichten in Bezug auf die Ableitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Bereich der Materialforschung, der homogenen und der heterogenen Katalyse wurde von Rothenburg publiziert [28]. Erste Ansätze zur Ableitung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Bereich der heterogenen Katalyse stammen von Schüth [29] und Mirodatos [30]. Es gelang, Abhängigkeiten zwischen Untersuchungsergebnissen einer Katalysatorbibliothek für die Propenoxidation und physikalischen Daten ihrer Einzelkomponenten (Atomradius, Elektronenaffinität, Oxidenthalpien, etc.) aufzuzeigen.

2.1.2. Anwendungsbeispiele im Kontext der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x

Berichte über kombinatorische Katalysatorentwicklungen in Bezug auf die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Ammoniak wurden erstmals im Jahr 2004 publiziert. Zuvor galt der etablierte Katalysatortyp (V₂O₅-WO₃/TiO₂) als ausreichend effektiv für die Anwendung in stationären Abgasquellen, da er hier, ausreichend niedrige Raumgeschwindigkeiten vorausgesetzt, eine Reduktion von 90 % der Stickoxide bei einem Ammoniakdurchbruch von 5 vppm gestattete. Mit dem Einsatz der NH₃-SCR-Technologie in mobilen Abgasquellen und damit weitaus geringerem zur Verfügung stehendem Katalysatorvolumen wurde die Suche nach neuen Systemen, welche höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als der etablierte VWT-Katalysator gestatten, wieder interessant.

Hagemayer et al. [31] (Symex Technologies) nutzten Waferplatten mit einer Kapazität von 256 individuellen Katalysatorzusammensetzungen als Bibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen zur Entwicklung eines neuen NH₃-SCR-Katalysators. Im Besonderen gestattete die Technologie die abschnittsweise Beschichtung eines Wafers mit unterschiedlichen Trägermaterialien (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂), die als kategorische Faktoren in das experimentelle Design auf Basis von statistischer Versuchsplanung integriert wurden. Aktivmetalle wurden mittels Robotertechnik durch Imprägnierung mit wässrigen Precursorlösungen aufgebracht. Eine bewegliche Probenkammer mit einer Kapillarzuleitung zu einem Rastermassenspektrometer gestattete die räumliche Adressierung aller individuellen Katalysatorzusammensetzungen einer Waferplatte. Das System Ru-Cu wurde allgemein als potentiell interessantes System für künftige Katalysatorentwicklungen identifiziert.

Skoghlundh et al. [32] nutzten einen in Eigenentwicklung erstellten Aufbau für Hochdurchsatzuntersuchungen an NH₃-SCR-Katalysatoren. Hier wurde ein in X-Y-Z-Richtungen beweglicher Probenhalter, in den 25 individuelle Katalysatorproben eingesetzt werden können, in einer mit einer IR-Heizung beheizten Reaktionskammer platziert. Innerhalb dieser kann jede Katalysatorzusammensetzung in einem statischen Dosier- und Probenahmesystem platziert werden, welches eine Ableitung zur massenspektrometrischen Analyse enthält. Individuelle Katalysatorproben bestanden dabei aus Stahlscheiben, die mit einem Washcoat aus Titandioxid (2 mg) beschichtet wurden. Dieser wurde manuell mit wässrigen Precursorlösungen (Metallnitrate, IrCl₃, Ammoniummolybdat) 14 unterschiedlicher Metalle imprägniert. Lediglich 2*25 Proben wurden untersucht, wobei die Versuchsplanung hier nicht mit Hilfe globaler Suchalgorithmen oder statistischer Methoden durchgeführt wurde. Trimetallische Rh-Fe-Cr/TiO₂ Katalysatoren zeigten ähnlich hohe Aktivitäten und Temperaturfenster wie ein Vanadium-basierter Referenzkatalysator.

Richter et al. [33] nutzten einen 64-fach-Rohrreaktor (Pulverkatalysatoren im Festbett) zur Evaluierung der Aktivitäts-Antwortfläche von CH-SCR-Katalysatoren, bestehend aus den Aktivmetallen Indium, Silber, Kobalt und Kupfer sowie dem Trägermaterial γ -Al₂O₃. Ein faktorieller Versuchsplan (insgesamt 56 Katalysatorindividuen) wurde eingesetzt, bei dem die Faktorgehalte (Einzelmetalle) jeweils in 6 Stufen variiert, der Gesamtmetallgehalt jedoch konstant gehalten wurde (0.5 mmol Aktivmetall / g_{Kat}). Als Reduktionsmittel wurde Propan genutzt. Die 64 Rohrreaktoren, befüllt mit je 100 mg Katalysator, waren über eine Serie von Multiportventilen mit der Analytik der Reaktionsgase (GC-MS) verbunden. Die Technologie ist ein Beispiel für die apparative Auslegung eines „secondary screenings“. Die Untersuchungen zeigten, dass Kobalt- und vor allem silberhaltige Katalysatoren aktive CH-SCR-Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C sind, während ein Einfluss des Indiums unsicher war und kupferhaltige Katalysatoren immer verminderte Aktivität zeigten.

Ein Beispiel für die Anwendung eines globalen Suchalgorithmus für die Entwicklung eines DeNO_x-Katalysators ist die Anwendung von evolutionären Algorithmen bei der Entwicklung eines edelmetallfreien CH-SCR-Katalysators durch Schüth et al. [34]. Es kam hier ein kommerzielles „stage II“ Reaktorkonzept der hte-Aktiengesellschaft zum Einsatz, ein 49-fach Parallelreaktor. Die 49 Parallelreaktoren waren hier über eine Serie von Multiportventilen mit der Analytik, die mittels quantitativer Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie vorgenommen wurde, verbunden. Die

Startpopulation wurde aus 8 potentiellen Aktivmetallen (< 35 Ma. %) und 2 potentiellen Promotoren (< 5 Ma. %) generiert, wobei als Trägermaterial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ genutzt wurde. Nach Testung von 7 Katalysatorgenerationen wurden ternäre Systeme Cu-Ni/Al als potentielle edelmetallfreie Katalysatoren für die Reduktion von NO_x mit Propen identifiziert.

An dieser Stelle soll auf eine Hochdurchsatztechnologie näher eingegangen werden, die von Claus und Lucas [35] für das Screening von CO- und CH-Oxidationskatalysatoren im Rahmen der mobilen Abgasnachbehandlung entwickelt wurde. Dieses Verfahren stellte die Basis für die im Rahmen dieser Arbeit geleistete Entwicklungsarbeit dar. Das Verfahren nutzt hinsichtlich der Querdiffusion gasdichte, mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Washcoat beschichtete keramische Wabenkörper mit einer Zelldichte von 72 cpsi als „Multichannel-“ bzw. Parallelreaktoren (60*30*75 mm, Cordierit 410, 200 Kanäle mit quadratischer Stirnfläche, Kantenlänge 2.6 mm). In den einzelnen Kanälen des monolithischen Substrats konnten Katalysatorindividuen erzeugt werden. Hierzu wurde der monolithische Wabenkörper einseitig abgedichtet und mit einer wässrigen Precursorlösung eines Aktivmetalls vollständig befüllt. Diese beschleunigte, mittels eines Pipettierroboters automatisierte Präparationsmethode wurde durch Einstellung von 3*8 identischen Katalysatorzusammensetzungen und deren quantitativer Analyse mittels ICP-OS validiert. Bei theoretisch eingestellten Beladungen von 1 Ma. % Pt, 0.5 Ma. % Pt und 0.5 Ma. % Zr wurden in den jeweils 8 Kanälen Metallgehalte von (1.1 ± 0.1) Ma. % Pt, (0.6 ± 0.1) Ma. % Pt bzw. (0.6 ± 0.04) Ma. % Zr gefunden. Die katalytische Testung einzelner Kanäle des monolithischen Substrats erfolgt sequentiell durch die Positionierung eines Dosier- und Probenahmesystems in einem Einzelkanal (Abbildung 2-1). Das Verfahren erlaubte das semi-quantitative Screening der katalytischen Aktivität von CO-Oxidationskatalysatoren, wobei hier bei Wiederholungsversuchen relative Genauigkeiten s_i/X_i von ca. 0.1 erzielt wurden. Da der Reaktor extern beheizt wird und das keramische Material nur eine begrenzte Wärmeleitfähigkeit besitzt, wurden axiale wie auch radiale Temperaturgradienten im Reaktor festgestellt. Die Genauigkeit der Methodik ist jedoch ausreichend für Hochdurchsatzexperimente im Rahmen eines „secondary screenings“ [36]. Die Präzisionsausrichtung des Probenahmesystems mit Hilfe von CCD-Kameras sowie die verwendeten Werkstoffe begrenzen den Einsatz der beschriebenen Technologie auf Temperaturen bis zu 250 °C.

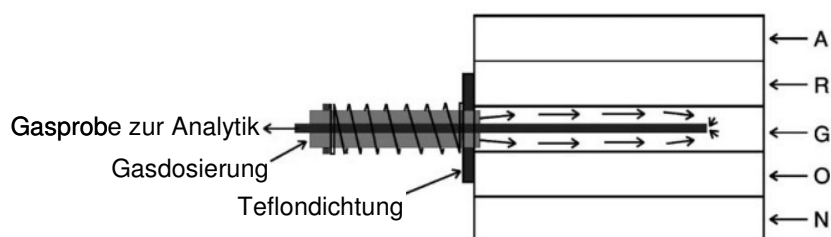


Abbildung 2-1: Schema der Gasdosierung und Probenahme im monolithischen „Multichannel-Reaktor“ [35].

Hochdurchsatzexperimente und -technologien werden, wie aus dem vorangehenden Text hervorgeht, insbesondere im Bereich der Neuentwicklung oder Optimierung von Wirkstoffen, Materialien und Katalysatoren eingesetzt. Es existieren jedoch im Kontext der heterogenen Katalyse auch Beispiele, die Hochdurchsatztechnologien zur Lösung anderer Fragestellungen, wie Modellierung von Reaktionskinetiken [37] oder für mechanistische Studien [38] nutzten, wenn konventionelle Methoden die Bewältigung einer definierten Versuchsmatrix nicht gestatteten. Auch die vorliegende Arbeit nutzt Hochdurchsatztechnologie nicht für Entwicklungs- oder Optimierungszwecke, sondern zur Evaluierung der chemischen Deaktivierung von Fe-Zeolith-Katalysatoren für die NH_3 -SCR-Reaktion.

2.2. Chemische Deaktivierung von Heterogen-Katalysatoren

Die folgende Abbildung 2-2 gliedert die in der heterogenen Gasphasenkatalyse bedeutendsten Alterungsphänomene nach den Kategorien mechanische Alterung (durch mechanischen Stress induziert), thermische Alterung (durch thermischen Stress induziert) sowie chemische Deaktivierung.

Thema der vorliegenden Arbeit ist im Wesentlichen die rechte Säule in Abbildung 2-2, chemisch induzierte Katalysatoralterungsvorgänge. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass klassisch den thermischen Alterungsvorgängen zugerechnete Alterungsphänomene durchaus nicht selbstverständlich von chemischer Katalysatoralterung abgrenzbar sind, da sie auch durch Gifte induziert werden können. So wurde bereits nachgewiesen [39], dass die gängigste Ursache für die thermische Deaktivierung von Zeolith-Katalysatoren [40,41], die Dealuminierung, unter einer konzentrierten HCl-Atmosphäre bei erniedrigten Temperaturen erfolgen kann (s. auch Pkt. 2.8).

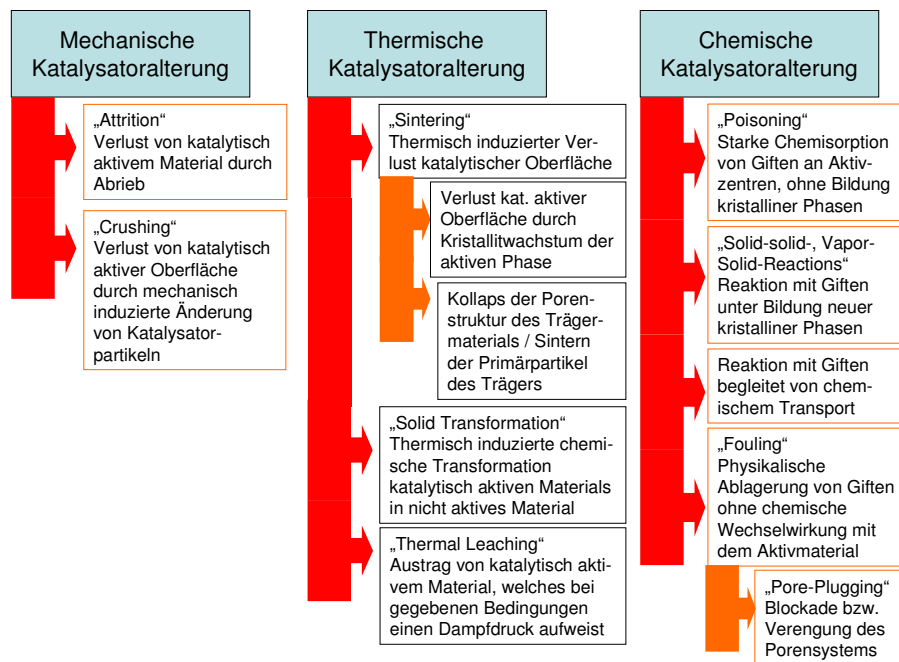


Abbildung 2-2: Mechanische, thermische und chemische Katalysatoralterungsvorgänge.

Nach der Definition von Bartholomew et al. [42] ist der Begriff „Vergiftung“ bzw. „Poisoning“ definiert durch die starke Chemisorption von Giftkomponenten am Aktivmaterial, ohne Bildung einer neuen kristallinen Phase und Einfluss auf die Trägeroberfläche und die Porenstruktur. Dabei kann durch Auftragung einer normalisierten Aktivität gegen die Giftkonzentration zwischen selektiver chemischer Vergiftung, nichtselektiver chemischer Vergiftung und antiselektiver chemischer Vergiftung unterschieden werden, wenn das Gift im Katalysator gleichverteilt vorliegt und der Einfluss des Massentransports vernachlässigt werden kann [42]. Selektive Vergiftung zeigt eine Präferenz des Giftes für die Wechselwirkung mit Aktivzentren an, während anti-selektive Vergiftung durch bevorzugte Wechselwirkung eines Giftes mit inaktiven Katalysatorkomponenten zustande kommt.

Weiterhin muss zwischen reversiblen und nicht-reversiblen Vergiftungsvorgängen unterschieden werden. So ist bekannt, dass unter den oxidativen Bedingungen der Dieselabgaskatalyse die Chemisorption von Schwefeldioxid an katalytisch beschichteten Partikelfiltersystemen in Form von Sulfaten erfolgt [43], die bei Temperaturen von 500-600 °C, wie während einer periodischen thermischen Regeneration erreicht, wieder von der Oberfläche desorbiert werden. Unter nicht oxidierenden Bedingungen am 3-Wege-Katalysator können thermisch stabile Platinsulfid-Spezies entstehen (vgl. Abbildung 2-3), was zu bedeutenden Aktivitätsverlusten eines derartigen Nachbehandlungssystems führt [44].

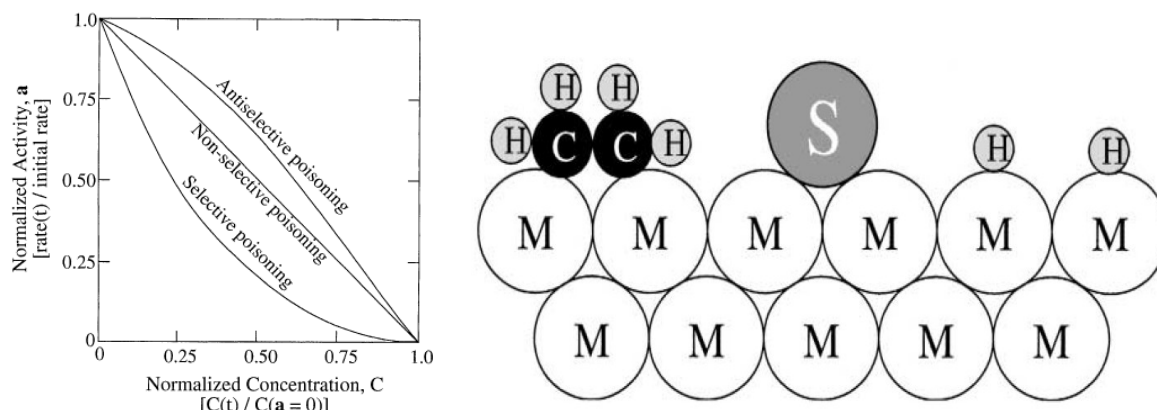


Abbildung 2-3: Katalysatorvergiftung (rechts) und Unterteilung in selektive, nichtselektive und antiselektive Vergiftung nach Bartholomew [42].

Eine lineare Abnahme der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der normalisierten Aktivität wird auch erwartet, wenn durch „Fouling“, das heißt durch physikalische Ablagerung von Katalysatorgiften ohne chemische Wechselwirkung mit dem Aktivmaterial, Aktivzentren vollständig blockiert werden [42,45] (Abbildung 2-4).

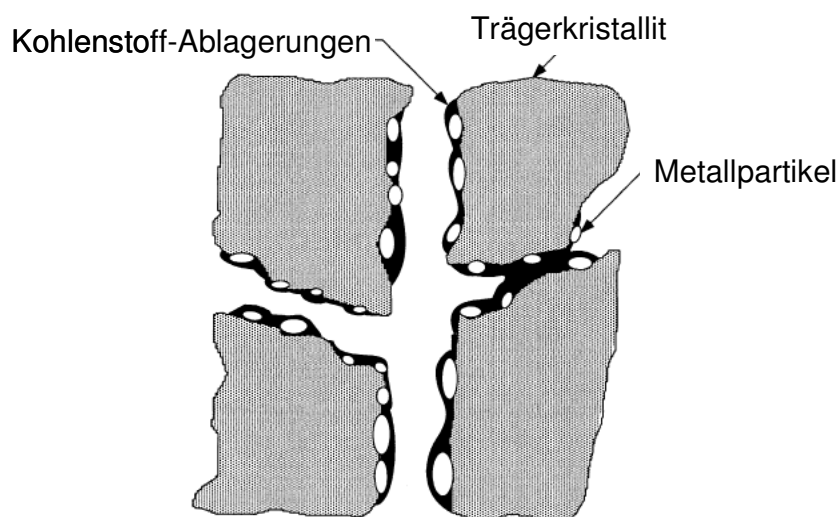


Abbildung 2-4: Katalysatorfouling am Beispiel des „Cokings“ eines Metall/Träger-Katalysators [42].

Das bekannteste Beispiel für Fouling-Vorgänge ist das so genannte Coking von zeolithischen Katalysatoren beim katalytischen Cracken, d.h. die vollständige Blockade des Mikroporensystems durch bei diesem Verfahren entstehenden Ruß bzw. elementaren Kohlenstoff. Coking, also Fouling durch Ruß, ist auch im Dieselfahrzeug im Prinzip ein durchaus relevanter Deaktivierungsmechanismus. Da jedoch kontemporäre NH_3 -SCR-Systeme vor allem in schweren Nutzfahrzeugen zum Einsatz kommen, die im Verbrennungsprozess hohe NO_x -Konzentrationen, jedoch geringe Partikelemissionen erzeugen, wird der Einfluss anorganischer Gifte hier als gravierender erachtet.

Weitere Varianten des Foulings sind eine Verengung des Porensystems ohne die Blockade von Aktivzentren, es kommt dann zu einer Erhöhung des Massentransportwiderstands des Katalysatorsystems. Weiterhin wird im Zusammenhang mit der chemischen Deaktivierung von 3-Wege-Katalysatoren bzw. CO/CH-Oxidationskatalysatoren durch Phosphor von der Bildung glasartiger Polyphosphate an der Oberfläche von monolithischen Katalysatorsystemen berichtet [46-48], die den Stoffübergang in das Porensystem des Aktivmaterials verhindern. Das Phänomen des Pore-Pluggings

als solches kann nicht nur durch Fouling, sondern auch durch Reaktion von Katalysatorkomponenten mit Giften oder durch thermisch induzierte Transformationen des Aktivmaterials verursacht werden. So führt zum Beispiel eine Dealuminierung eines zeolithischen Katalysators, also die Migration von tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium durch thermische Belastung, nicht nur zu einem Rückgang der Oberflächenacidität, sondern auch zur Ablagerung von Aluminiumoxiden oder anderen Aluminiumverbindungen im Mikroporensystem [40,41].

Eine Hochdurchsatztechnologie, die für die Evaluierung derartiger Vorgänge im Rahmen der Abgaskatalyse geeignet sein soll, muss die grundlegenden reaktionstechnischen Aspekte der mobilen Abgasnachbehandlung möglichst abbilden.

2.3. Allgemeine reaktionstechnische Aspekte der Autoabgaskatalyse

Eine wichtige Zielgröße bei der Auslegung eines katalytischen Reaktorsystems für die mobile Abgasnachbehandlung ist, neben ausreichender katalytischer Aktivität, die Minimierung des Druckverlustes über dem Katalysatorbett. Ein bedeutender Druckverlust resultiert in einer Minderung des Motorwirkungsgrades und somit in Leistungsverlusten. Da die Raumgeschwindigkeiten des Abgases in entsprechenden Nachbehandlungssystemen bedeutend sind, werden als Reaktorsysteme keramische oder metallische Wabenkörper, so genannte Monolithe, eingesetzt (Abbildung 2-5). Diese bestehen aus einer Vielzahl relativ enger Einzelkanäle, die mit einem dünnen katalytischen Washcoat beschichtet werden (in der Terminologie der Abgaskatalyse: „Beschichtungskatalysatoren“). Derartige keramische Monolithe werden meist aus dem Silikat Cordierit ($2 \text{ MgO} * 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 * 5 \text{ SiO}_2$) gefertigt, welches neben einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizient auch eine hohe mechanische Festigkeit aufweist (Alternative: metallische Wabenkörper aus FeCrAl-Legierungen). Alternativ kann der gesamte Wabenkörper aus Aktivmaterial extrudiert werden, falls dieses die mechanischen Anforderungen an das Substrat erfüllt (so genannte Vollkatalysatoren).

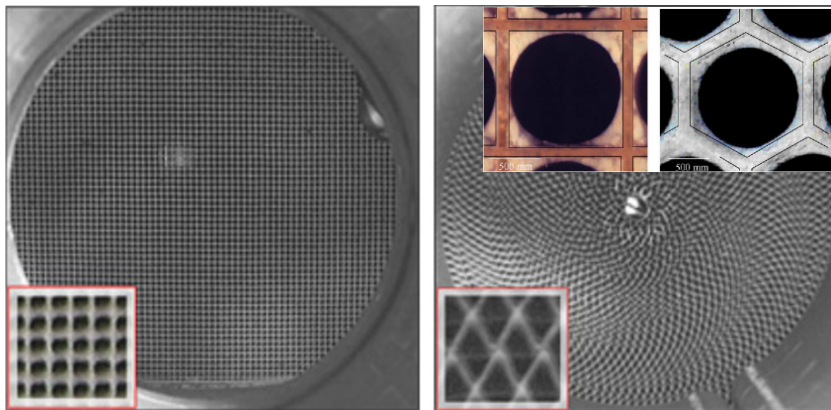


Abbildung 2-5: Keramische (links) und metallische Katalysatorgeometrien (Monolithe) [50,51].

Der laminare Fluss des Abgases durch die Einzelkanäle zeigt, im Vergleich zu einem Festbett, nur sehr geringe Verluste kinetischer Energie durch Reibungs- und Scherkräfte. Der Druckverlust über einen monolithischen Abgaskatalysator kann mit Beziehung 2.1 (Symbolerklärung: s. Abkürzungsverzeichnis, Pkt. 9, S. 136) kalkuliert werden [49]:

$$\Delta p = \frac{A}{\text{Re}} \left(1 + 0.0445 \text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{0.5} \quad (2.1)$$

In der praktischen Anwendung kommen Zelldichten von 72 cpsi ($d_c=1.9 \text{ mm}$; in stationären Applikationen) bis 400 cpsi ($d_c=0.4 \text{ mm}$; mobile Abgasquellen) zum Einsatz. Das radiale Strömungsprofil bildet sich nach Eintritt des Abgases in einen Einzelkanal auf einer Strecke mit der Länge L_{ein} aus. Die Länge dieser turbulenten Einlaufzone kann mit Beziehung 2.2 abgeschätzt werden [49].

$$\frac{L_{\text{ein}}}{d_C} \leq 0.06 \text{Re} \quad (2.2)$$

Monolithische Abgaskatalysatoren können, trotz des voll ausgebildeten laminaren Strömungsprofils, als „Plug-Flow-Reaktoren“ beschrieben werden, wenn die radiale Diffusion in den engen Kanälen im Vergleich zur konvektiven Strömung in x-Richtung ausreichend schnell ist. Die vereinfachende Annahme von Pfropfenströmung ist nach Taylor erlaubt, wenn Beziehung 2.3 gilt [52]:

$$\frac{D_{\text{Mol}} L}{u_{\text{Mittel}} d_C} \gg \frac{1}{28} \quad (2.3)$$

Ebenso wird axiale Dispersion bei ausreichend hohen Raumgeschwindigkeiten bei der reaktionstechnischen Beschreibung von monolithischen Abgaskatalysatoren häufig vernachlässigt. Axiale Strömungsgeschwindigkeiten liegen bei der mobilen Abgaskatalyse zwischen 2 und 20 m/s, molekulare Diffusionskoeffizienten im Abgas weisen Größenordnungen von $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ auf. Dies führt zu Peclet-Zahlen von > 100 , was die oben genannte Näherung gestattet.

Nur wenn auf ein monolithisches Reaktionssystem alle oben genannten Vereinfachungen anwendbar sind und der Eintrittsströmung vor dem Reaktor vollständig vermischt vorliegt, kann das monolithische Reaktorsystem bei Abwesenheit von inneren und äußeren Stofftransporteinflüssen näherungsweise als ein System von Plug-Flow-Reaktoren eindimensional beschrieben werden.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung am Abgaskatalysator wird, abhängig von den anliegenden Bedingungen, durch unterschiedliche der 5 Teilschritte der heterogenen Katalyse (Transport zum aktiven Zentrum, Adsorption, Oberflächenreaktion, Desorption, Transport in die fluide Phase) limitiert. Da die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktion am Aktivmaterial mit der Temperatur nach Arrhenius exponentiell und damit schneller ansteigt als die Geschwindigkeit von Diffusionsprozessen und der äußere Stoffübergang als nicht-aktiver Prozess betrachtet wird, lassen sich Stofftransporteinflüsse an einer typischen Light-Off-Kurve aus der Autoabgaskatalyse gemäß Abbildung 2-6 illustrieren.

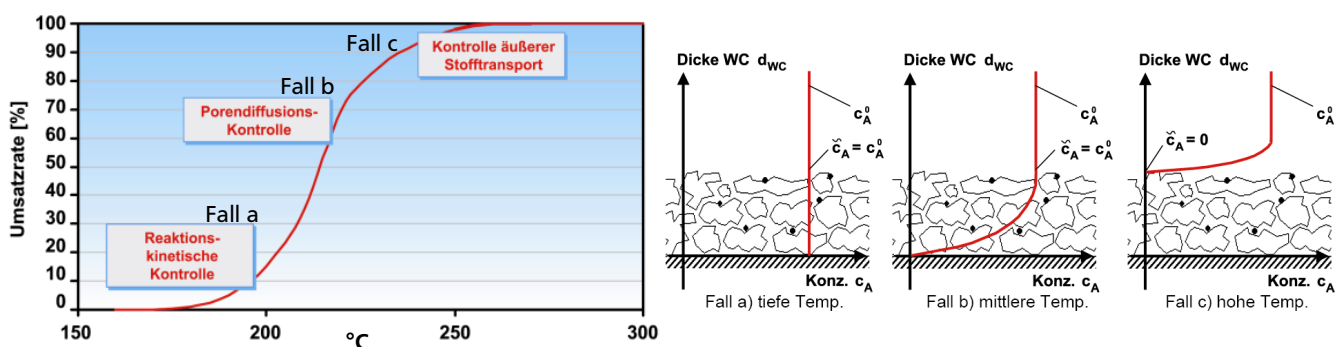


Abbildung 2-6: Einfluss des Stofftransports auf heterogen katalysierte Reaktionen am Beispiel einer „Light-Off“-Kurve aus der Abgaskatalyse und einer idealisierten Washcoat-Geometrie [53].

Die Anwendung von Kriteriengleichungen zur Überprüfung des Einflusses von Stofftransport auf die Geschwindigkeit von katalytischen Umsetzungen im monolithischen Reaktor ist bei Vorliegen von Daten zu differentiellen Reaktionsgeschwindigkeiten möglich. So kann der Weisz-Modul bzw. das Weisz-Prater-Kriterium zur Prüfung auf Einfluss von innerem Stofftransport [54,55] und das Mears-Kriterium zur Prüfung auf Einfluss von äußerem Stofftransport genutzt werden [56,57]. Zur Ermittlung von Oberflächenkonzentrationen bzw. Stoffübergangskoeffizienten werden dabei empirische Berechnungsverfahren für Sherwood-Zahlen (Stoffübergang/Diffusionsstrom), z.B. nach Ullah et al. [55], angewendet. Im Fall nichtisothermer Betriebsweise des Katalysators können

entsprechende Mears-Kriterien [57], die 3. und 4. Damköhler-Zahlen oder Carberry-Zahlen [58] zur Überprüfung auf Limitierungen durch externen und internen Wärmetransport genutzt werden.

Sollen sowohl instationärer Betrieb, Transporthinderung und unter Umständen auch multiple stationäre Zustände im gesamten Raum der Betriebsparameter eines Katalysators für die mobile Abgasnachbehandlung durch ein reaktionstechnisches Modell beschrieben werden, so reicht eine eindimensionale Beschreibung des monolithischen Reaktionssystems nicht aus. Fortgeschrittene Modellierungen wenden nur die Grenzschichtennäherung nach Prandl (Vernachlässigung axialer Dispersion) zur Vereinfachung der allgemeinen Navier-Stokes-Gleichungen (allgemeine Kontinuitätsgleichung, Massenerhaltung, Energieerhaltungssätze) für reaktive Strömungen an.

Meist enthalten derartige Modelle 2 Raumkoordinaten sowie optional eine Zeitkoordinate, falls instationäres Verhalten abgebildet werden soll. Ein Beispiel eines solchen partiellen Differentialgleichungssystems, welches zur reaktionstechnischen Beschreibung von Abgaskatalysatoren bei adiabatischer Betriebsweise und transientem Betrieb vorgeschlagen wurde, findet sich z.B. bei Hoebink und Marin [49].

2.4. Eintrag anorganischer Gifte in Abgasnachbehandlungssysteme von Automobilen – Quellen und Mengen, Eintragsformen

Der Gehalt anorganischer Verunreinigungen in Schmierstoffen, Standard- und Biokraftstoffen unterliegt Schwankungen je nach Herstellungsverfahren und Herkunft des Schmierstoffs bzw. des Kraftstoffs. Alle Formen des Eintrages von anorganischen Katalysatorgiften in ein Nachbehandlungssystem sind auch Funktionen der Motorentechnik, der Fahrweise und der örtlichen Gegebenheiten, so dass Daten zum Durchsatz von anorganischen Katalysatorgiften durch ein Diesel-Abgasnachbehandlungssystem als Schätzwerte verstanden werden müssen. Basis hierfür sind neben DIN-Normen für Kraftstoffzusammensetzungen [59-61] auch Schätzungen von Industrievertretern sowie ein Bericht des Fraunhofer Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung [62], das im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Jahr 1999 die bekannten Daten zu Mineralöladditiven und zu aus diesen entstehenden Verbrennungsprodukten zusammen gestellt hat. Ausgehend von einer Fahrleistung von 100000 km war nach Keller et al. [62] im Jahr 2001 von folgenden (Tabelle 2-1) Verbrauchsdaten eines schweren Nutzfahrzeuges auszugehen.

Tabelle 2-1: Durchschnittliche Verbrauchsdaten Diesel- LKW nach Keller (2001) bei einer Fahrleistung von 100000 km [62]

Betriebsstoff	Kraftstoff	Motorenöl	Luft
Verbrauch	25000-35000 L	30-50 L	500000 m ³
Schwefelgehalt	1-10 mg/kg*	> 1 wt %	30 mg SO ₂ /m ³
Schwefelemission	< 350 g	< 400 g	< 5 g

* Schwefelarmer Kraftstoff (Ultra-low-sulfur diesel; ULSD)

Motorenöl besteht aus Kohlenwasserstoffen C₁₆-C₄₀ mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 (Dieselkraftstoff: C₁₀-C₂₆; M_{Mittel} ca. 170). Die Reduzierung der Mitverbrennung im Zylinderraum ist Gegenstand aktiver Forschung im Bereich der Motorentechnik, da diese sich auf Partikelprimäremission von Dieselfahrzeugen deutlich negativ auswirkt [62]. Motorenöladditive gliedern sich in die Klassen Detergenzien, Dispersionsmittel, Inhibitoren für Verschleiß-, Alterungs- und Korrosionsschutz sowie Verbesserer für den Viskositätsindex, den Stockpunkt und Reibungsverbesserer.

Detergenzien schützen vor Ablagerungen und Korrosion auf heißen Metallflächen und enthalten fast immer Alkali- oder Erdalkalimetalle, insbesondere bedeutende Mengen an Kalzium. Dispersatoren haben eine ähnliche Funktion, sie sind aschefrei (organische Substanzen). Das zum Verschleißschutz eingesetzte ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphate) zersetzt sich bei Temperaturen von 100-210 °C auf Metalloberflächen zu einem dünnen Überzug aus Eisenphosphat, Zinkphosphat, Zinkoxid und

Eisensulfat [62] und bewirkt eine Glättung dieser Metalloberflächen. Durch Reibungsverbesserer werden Phosphor, Halogene und Schwefel in den Verbrennungsraum eingetragen. Eine Aufstellung von gebräuchlichen Motoröladditiven findet sich im Anhang dieser Arbeit (Pkt. 7.6.2, S. 131).

Der Einsatz metallhaltiger Kraftstoffadditive in Dieseldieselkraftstoff ist vergleichsweise gering. Allerdings müssen dem Dieseldieselkraftstoff auch immer organische Metalldeaktivatoren zugesetzt werden, um durch metallische Kraftstoffverunreinigungen katalysierte Oxidationsreaktionen zu unterbinden. Die Konzentrationen solcher Verunreinigung im Kraftstoff sind gering und können nicht quantifiziert werden. Abschätzungen sind aus Kraftstoffanalysen in der Literatur möglich [63-65], gegebene quantitative Angaben variieren jedoch deutlich. Gehalte anorganischer Verunreinigungen in Dieseldieselkraftstoff wurden zum Beispiel von Wang et al. [63] untersucht. Es wurden im Jahr 2003 hohe Gehalte an metallischen Verunreinigungen (z.B. 41 mg/L Ca, 3 mg/L Cu) in einem amerikanischen Standard-Dieseldieselkraftstoff festgestellt. Eine neue Entwicklung eines anorganischen Kraftstoffadditivs ist der Zusatz von Cer(IV)-salzen, deren Einsatz eine Regeneration von Partikelfiltersystemen bei tiefen Temperaturen ermöglicht [66,67].

Der Eintrag von Kalium in ein Abgasnachbehandlungssystem erfolgt vor allem über Biokraftstoffe, die auch Natrium, Calcium und Magnesium enthalten können. Regional, u.U. auch chargenbedingt, können in der Kraftstoffqualität Unterschiede auftreten; ein aus der entsprechenden DIN-Norm [61] berechneter Durchsatz für Kalium und Natrium (s. Anhang S. 131) liefert unter Umständen einen tendenziell zu niedrigen Wert. Als weitere Quellen potentieller anorganischer Gifte für Dieseldiesel-Abgaskatalysatoren sind Motorabrieb sowie anorganische Bestandteile der Ansaugluft zu nennen (Tabelle 2-2). Abschätzungen in Bezug auf den Durchsatz sollen als Richtwerte verstanden werden.

Tabelle 2-2: Eintragsquellen für potentielle Katalysatorgifte neben der Motorölverbrennung in Nfz.

Quelle	Potentielle Gifte	Mengenangabe
Verunreinigungen in Dieseldieselkraftstoff	Al, Fe, Cu, Mo, ...	Literaturangaben variieren
Neuartiges Kraftstoffadditiv: Cer(IV)salze	Ce	nicht bekannt
Verunreinigungen in Biokraftstoffen	K, Na, Ca, Mg, ...	< 10 ppm / L Kraftstoff
(Motor-) Abrieb	Al, Fe, Cr, (Ni)	ca. 30-50 g/ 100000 km [62]
Ansaugluft	Na, Cl, Fe, S	100-1000 ng / m ³ [62]
Unsachgemäßer Betrieb*	K, Na, Ca, Mg, Cl, ...	nicht möglich

* z.B. Nutzung von Leitungswasser zur Herstellung von wässriger Harnstofflösung

Schätzwerte für den Durchsatz von einzelnen Katalysatorgiften über eine Fahrleistung von 100000 km sind im Anhang (S. 131) gegeben. Keller hat eine Aussage dazu getroffen, welche Verbrennungsprodukte aus anorganischen Bestandteilen von Motorölen im Zylinder gebildet werden [62]. Aschebildner liegen in Form von festen Partikeln vor. Weitere potentielle Gifte dürften jedoch auch in Form gasförmiger Verbindungen durch ein Abgasnachbehandlungssystem durchgesetzt werden (Tab. 2-3).

Tabelle 2-3: Wahrscheinliche Verbrennungsprodukte beim Durchsatz anorganischer Gifte durch den Zylinderraum [62]

Gift	Verbrennungsprodukte
K, Na	substöch. Oxide, MOH _(s) , M ₂ CO _{3(s)} , MNO _{3(l,s)} , MNO _{2(l,s)} *
Ca, Mg	MO _(s) , MSO _{4(s)}
P	H ₃ PO _{4(g)} , P ₂ O _{5(s)} , Zn ₃ (PO ₄) ₂ , Fe(PO ₄)
S	SO _{2(g)} , SO _{3(g)} , Sulfate _(s)
Cr	Cr ₂ O _{3(s)}
Zn	ZnO _(s) , Zn ₃ (PO ₄) _{2 (s)} , Pyrophosphate _(s)
Cl	HCl _(g)

* Primär gebildete Oxide reagieren vor dem Katalysator mit Abgaskomponenten

Es sind in der Literatur weiterhin physikalisch-chemische Charakterisierungen von im Feld oder am Motorprüfstand gealterten Fahrzeugkatalysatoren verfügbar, die in vielen Fällen auch chemische Elementanalysen auf potentielle Gifte einschließen. Am Realsystem wird keine Gleichverteilung der Katalysatorgifte gefunden, sondern es existieren radiale und axiale Konzentrationsprofile.

Abbildung 2-7 zeigt eine EDX-Mapping-Analyse eines am Motorprüfstand gealterten SCR-Katalysators (Cu-Zeolith) nach Cheng et al. [11], wobei die Elementverteilung von P, Zn und Kalzium nach einer Laufleistung von 115000 km untersucht wurde. Der Gesamtgehalt des monolithischen Substrats an P, Zn und Kalzium lag dabei bei ca. 0.2 Ma. %, 0.06 Ma. % bzw. 0.1 Ma. %. Dem SCR-Katalysator war ein Dieseloxydationskatalysator vorgeschaltet.

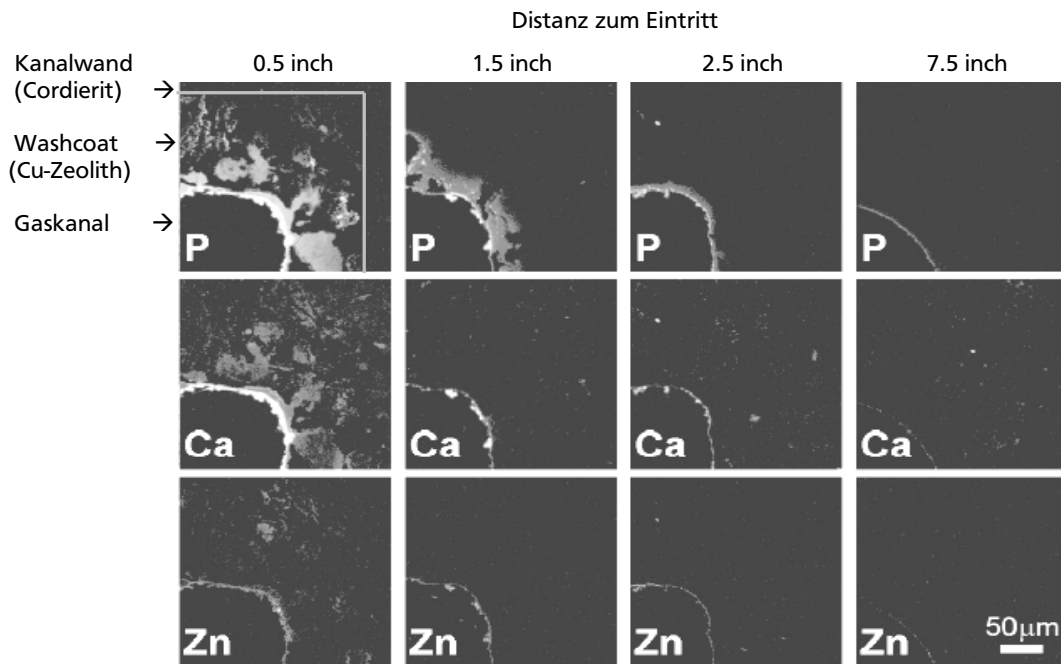


Abbildung 2-7: EDX-Mapping eines am Teststand gealterten Fahrzeugkatalysators, Cu-Zeolith, 115000 km, Ford Focus [11].

Auch in publizierten chemischen Analysen gealterter Fahrzeugkatalysatoren divergieren Resultate zu Konzentrationen potentieller Gifte am Abgasnachbehandlungssystem in Abhängigkeit der Historie des Katalysators [11,13,68-74]. So wurden von Rokosz [68] et al. im Jahr 2001 chemische Elementaranalysen von Dieseloxydationskatalysatoren publiziert, die aus Fahrzeugen aus dem regulären Taxibetrieb in New York entnommen wurden (Ford Crown Victoria Taxi, 100000 Meilen). Diese Proben enthielten nicht weniger als 3 Ma. % Phosphor in Bezug auf das Aktivmaterial und signifikante Mengen Zink, Calcium und Magnesium. Bei Angelidis et al. [69], die im Jahr 1995 im Feld gealterte Drei-Wege-Katalysatoren untersuchten, finden sich sogar noch höhere Belastungen mit potentiellen anorganischen Giften. Für eine tabellarische Übersicht über publizierte Elementaranalysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren wird auf den Anhang (Pkt. 7.6.4, S. 132) verwiesen.

Eine Spurenelementanalyse moderner Dieseloxydationskatalysatoren für schwere Nutzfahrzeuge aus dem Transportwesen ist Bestandteil dieser Arbeit.

2.5. Schadstoffentstehung im Dieselmotor und Zusammensetzung der Abgase

Im Diesellagerat erfolgt die Einspritzung von Kraftstoff und Luft in den Zylinderraum nicht als homogenes, vorgemischtes Gemisch wie im Ottomotor, sondern der Kraftstoff wird in die hochverdichtete und erwärmte Luft im Zylinderraum eingedüst. Die Gemischbildung erfolgt innerhalb des Zylinders. Das resultierende heterogene Gemisch aus gasförmigem und flüssigem Brennstoff sowie

Luft im Überschuss ist selbstentzündlich, wobei das Verhältnis λ von vorliegendem zu stöchiometrisch für die Verbrennung notwendigem Luftsauerstoff betriebsabhängig zwischen 1,2 und 7 liegt. In aus dem Verbrennungsprozess resultierenden Abgasen liegt weiterhin ein Sauerstoffüberschuss vor; derartige Abgase werden „mager“ genannt. Der Ottomotor kann nur bei einem bestimmten Fenster in Bezug auf das Luftverhältnis λ betrieben werden ($\lambda=0.8-1.5$), die Abgase sind sauerstoffarm (fett).

Die Temperatur im Verbrennungsraum eines Dieselfahrzeuges beträgt 900-1400 °C. Stickoxide entstehen unter diesen Bedingungen unter anderem nach dem Fenimore-Mechanismus durch radikalische Reaktion von elementarem Stickstoff mit Kraftstoffkomponenten [75] und auch in Dieselmotoren enthaltene Stickstoffverbindungen tragen zur Gesamtemission von NO_x bei. Hauptsächlich wird NO_x jedoch als thermisches NO_x direkt aus den Elementen nach dem Zeldovich-Mechanismus (Gl. 2.1-2.3) während und kurz nach dem Verbrennungsprozess gebildet; zu 95 % entsteht dabei Stickstoffmonoxid.



Die Durchmischung von Kraftstoff und Luft zum Zeitpunkt der Selbstzündung ist im Verbrennungsraum eines Diesellagers nicht vollständig. Ein Zwischenprodukt des oxidativen Abbaus (Verbrennung) der Kraftstoffbestandteile ist Ethin. Bei Vorliegen eines lokalen Kraftstoffüberschusses kommt es zur Kondensation von Ethin zu polyzyklischen Kohlenwasserstoffen durch einen H-Abstraktions-Ethin-Additions-Mechanismus [75], welche zu Rußpartikeln koagulieren. Bei hohen Temperaturen und Sauerstoffüberschüssen sind diese Kondensationsreaktionen im Vergleich zur Verbrennung schwächer ausgeprägt; es kommt zu verminderter Partikelemission.

Folglich sind die Konzentrationen von NO_x und Rußpartikeln im Diesellabgas über die Betriebsparameter eines Diesellagers direkt miteinander korreliert (Abbildung 2-8). Motorbetriebspunkte mit niedriger Partikelemission entsprechen hohen NO_x -Emissionen. Die Anwendung eines katalytischen Nachbehandlungssystems für die Reduktion von NO_x auch unter den oxidativen Bedingungen im Diesellabgas gestattet dann die Einhaltung aktueller Emissionsgrenzwerte.

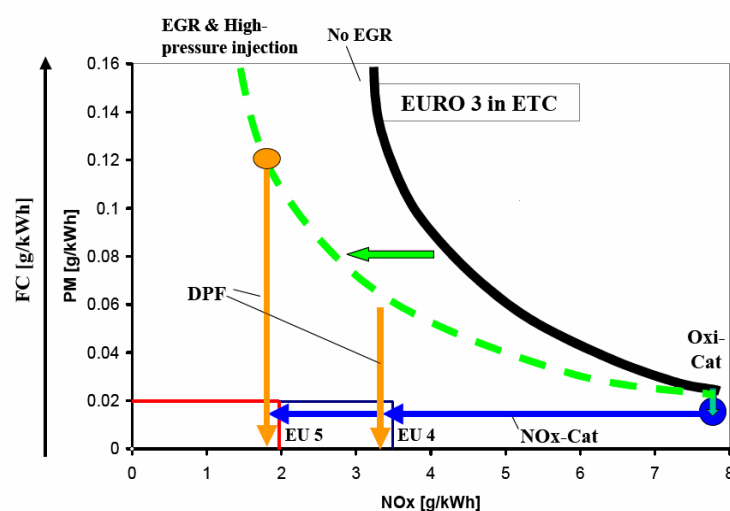


Abbildung 2-8: Korrelation zwischen NO_x - und Partikelemissionen bei verschiedenen Motorbetriebspunkten und jeweils mögliche Konzepte zur Abgasnachbehandlung („Ruß- NO_x -Schere“) [76].

Neben Verbrennungs- bzw. Abgastemperatur und Sauerstoffanteil im Zündgemisch werden Emissionen von Dieselmotoren noch durch andere Betriebsparameter, wie z.B. Luftbewegung bzw. Drall,

Einspritzdruck und Einspritzzeitpunkt beeinflusst. Die in Tabelle 2-4 gegebene Übersicht über Abgaszusammensetzungen nach Motortypen ist als Mittelung zu betrachten.

Tabelle 2-4: Typische Abgaszusammensetzung und Bedingungen nach Motortypen [75,77]

Komponenten / Bedingungen	Dieselmotor	4-Takt-Ottomotor	4-Takt-Magermotor
NO _x (vppm)	400-1200	100-4000	1200
HC (vppm)	30-350	500-5000	1000-1400
CO (vppm)	300-1200	0.1-6 Vol. %	1000-1400
O ₂ (Vol. %)	8-15	0.2-2	k.A.
H ₂ O (Vol. %)	1.5-5	10-12	12
CO ₂ (Vol. %)	7	10-14	11
SO _x (vppm)	10-100	10-60	20
Partikel (mg/m ³)	65	-	-
Temperatur (°C)	< 650	< 1100	< 850
GHSV (h ⁻¹)	30000-100000	30000-100000	30000-100000
Air / Fuel	25	14.7	17

Die Abgastemperatur an katalytischen Systemen zur Reduktion von NO_x in Nachbehandlungssystemen von schweren Nutzfahrzeugen beträgt unter Volllast (Autobahnbetrieb) bei heutigen Systemen mit Abgasrückführung ca. 300-350 °C [77].

2.6. Katalytische Verfahren zur Reduktion von NO_x in mageren Abgasen

2.6.1. Die direkte katalytische Zersetzung von NO_x

Die direkte katalytische Zersetzung von Stickoxiden in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff nach (2.4) ist das in der Theorie einfachste, eleganteste und kostengünstigste denkbare DeNO_x-Verfahren im Rahmen der Abgasnachbehandlung.



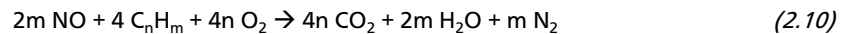
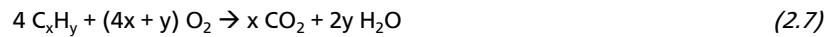
Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei den im Realfall anliegenden Stickoxidkonzentrationen von 400-1500 vppm im Diesellabgas bis ca. 900 °C vollständig auf der Seite der Elemente [56]. Es ist jedoch bis zum jetzigen Zeitpunkt kein Katalysatorsystem bekannt, welches sowohl nennenswerte Aktivität wie auch Resistenz gegenüber der Belastung mit Wasserdampf und hohen Sauerstoffkonzentrationen (wie zwangsläufig im Diesellabgas vorliegend) aufweist. Die Aktivierungsenergie für den homogenen Zerfall von Stickstoffmonoxid liegt bei 335 kJ/mol [78], dieser wird erst bei Temperaturen von 1100-1200 °C beobachtet. Mischoxide vom Perowskit-Typ wurden intensiv als viel versprechende Katalysatorsysteme für die Direktzerersetzung von Stickstoffmonoxid untersucht [79], befriedigende Katalysatoraktivitäten wurden jedoch nicht erzielt. Metallhaltige Zeolithe (CuNaY) weisen unter fetten Bedingungen zwar eine bedeutende Aktivität für die direkte Zersetzung von NO in die Elemente auf [79,80], unter mageren Betriebsbedingungen führt die Konkurrenzadsorption von Sauerstoff und Wasser an NO-Adsorptionsplätzen nach Iwamoto [81] jedoch zu einer Deaktivierung des Katalysatorsystems.

2.6.2. Die nichtselektive katalytische Reduktion (NSCR)

Die nichtselektive katalytische Reduktion [79,82] kennzeichnet die Reduktion von NO_x mit Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid, die dem Abgasstrom im Überschuss zugeführt werden, um überschüssigen Sauerstoff zu binden (2.5-2.7). Die hierdurch anliegenden fetten

Betriebsbedingungen erlauben die Reduktion von Stickoxiden an Edelmetallkatalysatoren in einem breiten Temperaturfenster (2.8-2.10).

Das Verfahren der nichtselektiven katalytischen Reduktion von NO_x wurde in der Vergangenheit unter anderem zur Entfernung von Stickoxiden aus den Abgasen von Salpetersäureanlagen genutzt.



Aufgrund der zusätzlich entstehenden Emissionen von Kohlendioxid und den damit verbundenen ökologischen wie wirtschaftlichen Nachteilen hat das Verfahren als solches jedoch an Bedeutung verloren. Sowohl die Reduktion von Stickoxiden am 3-Wege-Katalysator für Ottomotoren wie auch die Reduktion von Stickoxiden an den im Folgenden diskutierten NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren basiert auf dem Prinzip der nichtselektiven katalytischen Reduktion, jedoch werden diese katalytischen Systeme durch NO_x-Speicherkomponenten (Rh bzw. BaO) ergänzt.

2.6.3. NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren (NSR/LNT)

NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren wurden im Jahr 1994 von Toyota entwickelt und basieren grundsätzlich auf dem Prinzip des 3-Wege-Katalysators für die katalytische Nachbehandlung fester Abgase [51,83]. Sie bestehen aus einer metallischen Oxidationskomponente (Pt) und einem basischen Metalloxid (meist BaO) als Speicherkomponente für NO_x. Wie im Fall des 3-Wege-Katalysators ist auch hier unter mageren Betriebsbedingungen eine NO_x-Reduktionsaktivität nicht gegeben. Stattdessen werden am Edelmetall Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide zu Kohlendioxid bzw. Stickstoffdioxid oxidiert. Letzteres wird gemäß (2.11) ausschließlich in Form von Nitraten [51] am basischen Metalloxid gespeichert (Abbildung 2-9).

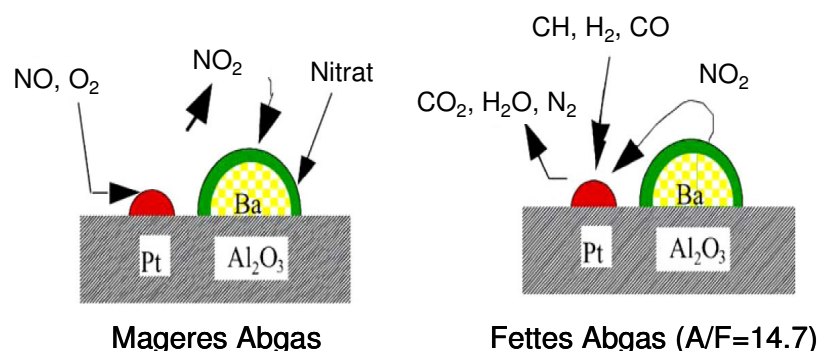


Abbildung 2-9: Postulierte Reaktionswege bei der Entstickung mit NO_x-Speicherkatalysatoren [51].

Die Nitrat-Speicherkapazität basischer Metalloxide ist begrenzt. Sie folgt prinzipiell der Basizität des Metalloxids [84] (Elektronegativität des Metalls). Trotz höherer Speicherkapazitäten geclusterter Kalium- und Cäsiumoxide wird nahezu ausschließlich Bariumoxid eingesetzt, da Zugabe von Cäsiumoxid die Oxidationsfähigkeit des Materials mindert und durch die Bildung von „bulk-KNO₃“

entsprechend des Dampfdruckes dieser Verbindung ein Austrag des Speichermaterials erfolgen kann. Eine periodische Regeneration der NO_x -Speicherkomponente ist in jedem Fall notwendig. Sie wird vorgenommen durch die kurzzeitige Dosierung eines kraftstoffreichen Gemisches. Daraus resultieren hohe Kohlenmonoxid- bzw. Kohlenwasserstoffkonzentrationen am Nachbehandlungssystem und somit fette Betriebsbedingungen. Die Betriebstemperatur am Katalysator erhöht sich dabei kurzfristig (250-350 °C \rightarrow 500-550 °C), was zur thermischen Regeneration der Speicherkomponente unter Freisetzung von Stickstoffdioxid führt, gefolgt von der nichtselektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid an der Edelmetallkomponente (Gl. 2.8-2.10).

Industrielle NSR-Systeme (Pt/BaO) weisen hohe HC- und NO_x -Umsatzgrade auf. Im Zuge der Regeneration der Speicherkomponente ist jedoch ein moderater Mehraufwand von Kraftstoff im Vergleich zu NH_3 -SCR-Systemen oder nicht katalytischer Abgasnachbehandlung notwendig.

Neben dem technologischen Mehraufwand bei der Motorsteuerung (Schalten auf fette Betriebsbedingungen) ist die Vergiftungsanfälligkeit des Katalysatorsystems ein Nachteil der NSR-Technologie [14,85]. Bereits geringe SO_2 -Konzentrationen im Abgas führen zur Bildung von Bariumsulfaten (Bulkphasen), die keine NO_x -Speicherfähigkeit aufweisen [85]. Eine thermische Reversibilität der Schwefel-Vergiftung ist gegeben, jedoch sind hierfür Abgastemperaturen > 650 °C notwendig [86], die unter normalen Betriebsbedingungen nicht erreicht werden. Die Bildung von Bariumaluminaten (Motorabrieb, etc.) ist irreversibel [14]. Fahrzeuge mit NSR-De NO_x -Systemen dürfen daher nicht mit Standard-Kraftstofftanks aus Aluminium ausgestattet werden, sondern werden mit Kraftstofftanks aus Kunststoffen ausgerüstet.

Trotz der erwähnten Nachteile hat sich die NSR-Technologie im Bereich der Diesel-Personenkraftwagen gegenüber der NH_3 -SCR durchgesetzt, da die Ausstattung von Pkw's mit einem zusätzlichen Betriebsstoff (Ammoniak, Harnstofflösung) aufgrund des im Vergleich zum Schwerlastbereich reduzierten zur Verfügung stehenden Volumens nicht sinnvoll scheint.

2.6.4. Selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (CH-SCR)

Das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion zeichnet sich, unabhängig vom eingesetzten Reduktionsmittel, dadurch aus, dass die NO_x -Reduktionsaktivität des Katalysatorsystems auch unter oxidativen, mageren Bedingungen gegeben ist. Damit kann das Reduktionsmittel theoretisch in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

Im Fall der Nutzung von Kohlenwasserstoffen (Dieselkraftstoff) als Reduktionsmittel tritt die Problematik eines erhöhten Treibstoffaufwands und damit erhöhter CO_2 -Emission im Vergleich zum NSCR-Verfahren somit in reduziertem Ausmaß auf. Die Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen nach Gleichung 2.8 wurde in der Literatur an sehr vielen unterschiedlichen Katalysatorsystemen beschrieben und untersucht. Eine ausführliche Übersicht ist bei Akama et al. [87] zu finden.

Alle bekannten Katalysatorsysteme für die selektive Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen zeigen nur in einem begrenzten Temperaturfenster eine ausreichende Reduktionsaktivität für die Anwendung in der mobilen Abgaskatalyse auf. Dieses ist bei niedrigen Temperaturen naturgemäß durch zu niedrige intrinsische Katalysatoraktivität bei begrenztem Katalysatorvolumen definiert. Mit steigenden Temperaturen nimmt die CH-Oxidationsaktivität aller für die CH-SCR bekannten Redox-Katalysatorsysteme schneller zu als die NO_x -Reduktionsaktivität, so dass die Selektivität der Umsetzung des Reduktionsmittels mit Stickoxiden einbricht.

Edelmetallkatalysatoren auf Basis des Platins besitzen bei niedrigen Temperaturen zwischen 180-300 °C eine bedeutende Aktivität in der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen [88,89]. Allerdings ist, entsprechend der Anwendung dieses Katalysatorsystems als Diesel-Oxidationskatalysator, auch bereits ab ca. 200 °C eine bedeutende CH-Oxidationsfähigkeit zu verzeichnen und eine stöchiometrische Reduktion von NO_x somit nicht möglich. Ab 300 °C werden

Kohlenwasserstoffe, unabhängig vom Verhältnis CH/NO_x am Katalysator, selektiv zu CO_2 und Wasser verbrannt und eine Reduktionsaktivität ist nicht mehr gegeben [88].

Auch mit Metallen modifizierte zeolithische Systeme, insbesondere Cu-Zeolithe der Strukturtypen MOR, FER, BEA und MFI, wurden als potentielle Katalysatorsysteme für die CH-SCR untersucht [90-93]. Diese weisen nur eine geringe CH-Oxidationsfähigkeit unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf, nach Matsumoto [94] ist bei CH/NO_x -Verhältnissen < 2 im Temperaturbereich zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ die NO_x -Reduktionsaktivität jedoch ebenso begrenzt. Am Motorteststand (Toyota Carina) wurde in dieser Studie eine maximale DeNO_x -Aktivität von 40 % bei $360\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

In Modellabgasen aktivere Cu-Zeolith-Katalysatoren wurden in der Folge von mehreren Gruppen beschrieben [95,96]. Trotzdem hat die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen bisher nur in Kombination mit ergänzenden Nachbehandlungsmaßnahmen eine begrenzte Bedeutung in der Anwendung erlangt. Außer dem begrenzten Temperaturfenster, in dem die Katalysatoren anwendbar sind, stellt auch die Selektivität der Umsetzung von NO_x bei der Nutzung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel ein Problem dar.

Vor allem an Edelmetall-, aber auch an zeolithischen Reduktionskatalysatoren entstehen nach Berichten in der Literatur bedeutende Mengen des Treibhausgases N_2O [96-98]. Ebenso wurde von Liu et al. die Bildung von geringen Mengen Blausäure an Fe-Zeolith-Katalysatoren beschrieben [99]. Weiterhin ist die Langzeitstabilität vieler der potentiell interessantesten Katalysatorsysteme nicht in ausreichendem Maße gegeben. So kann an Cu-Zeolithen bereits ab Temperaturen von $600\text{ }^\circ\text{C}$ eine Migration von Aluminium aus der tetraedrischen Koordination im Zeolithgitter (Dealuminierung) erfolgen, was in reduzierter Oberflächenacidität und einer Reduktion des mittleren Mikroporendurchmessers resultiert [100].

2.6.5. Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (NH_3 -SCR)

Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak ist eine DeNO_x -Technologie, die seit 25 Jahren zur Abgasnachbehandlung von Emissionen stationärer Abgasquellen (i.B. Kraftwerke) kommerziell genutzt wird [6]. Der Vorteil der NH_3 -SCR gegenüber den oben aufgeführten Technologien für die Reduktion von Stickoxiden ist die Tatsache, dass (bei Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen) nur Stickstoff und Wasser als Produkte der Reaktion entstehen.

Ein komplettes SCR-Abgasnachbehandlungssystem besteht nicht nur aus dem eigentlichen Reduktionskatalysator, sondern beinhaltet auch Harnstoffhydrolyse- und Oxidationskatalysatoren (Abbildung 2-10). Bei Abwesenheit von Stickstoffdioxid im Abgas wird Stickstoffmonoxid am Reduktionskatalysator mit Ammoniak in einer 1:1-Stöchiometrie unter Beteiligung von Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser umgesetzt („Standard-SCR-Reaktion“). Liegen im Abgas nennenswerte Mengen Stickstoffdioxid vor, so trägt die so genannte „Fast-SCR-Reaktion“, die an bekannten Katalysatorsystemen um mindestens eine Größenordnung schneller verläuft als die „Standard-SCR-Reaktion“ [6, 8], wesentlich zur Reduktion der Stickoxide bei (Reaktionsnetzwerk und entsprechende Reaktionsgleichungen: s. unten, Pkt. 2.7). Aus diesem Grund ist, im Zuge zukünftiger Verschärfungen von Emissionsgrenzwerten oder wünschenswerter Volumenreduktion der Nachbehandlungssysteme, eine Nutzung von NO-Oxidationskatalysatoren vor dem eigentlichen Reduktionskatalysator in Zukunft wahrscheinlich [101] (Abbildung 2-10). Heutige Abgasnachbehandlungssysteme für schwere Nutzfahrzeuge arbeiten noch nach dem Prinzip der Standard-SCR-Reaktion [6,9].

Anstrengungen zur Übertragung der NH_3 -SCR-Technologie auf den Sektor der mobilen Abgasnachbehandlung wurden erst ab der Einführung der Euro III-Abgasnorm im Jahr 2003 unternommen, da die Versorgung des Nachbehandlungssystems mit Ammoniak logistische und ingenieurwissenschaftliche Herausforderungen (Injektionsstrategie, Korrosivität, etc.) beinhaltet.

Aufgrund der Korrosivität und Toxizität reinen Ammoniaks wird dieser in Form von Harnstoff (als wässrige Lösung, 32,5 Ma. %, AdBlue®; Strategien zur Dosierung als Feststoff existieren) bereitgestellt. Die Notwendigkeit der Bereitstellung von Ammoniak als Reduktionsmittel hat die Nutzung der NH₃-Technologie in der mobilen Abgaskatalyse aufgrund des Platzbedarfs für einen Harnstofftank bisher im Wesentlichen auf den Bereich der schweren Nutzfahrzeuge begrenzt. Es existieren jedoch katalytische Systeme, bei denen eine in-situ Generation von Ammoniak aus NO_x, CO und H₂ und eine anschließende NO_x-Reduktion zur DeNO_x-Aktivität des Gesamtsystems beiträgt [102].

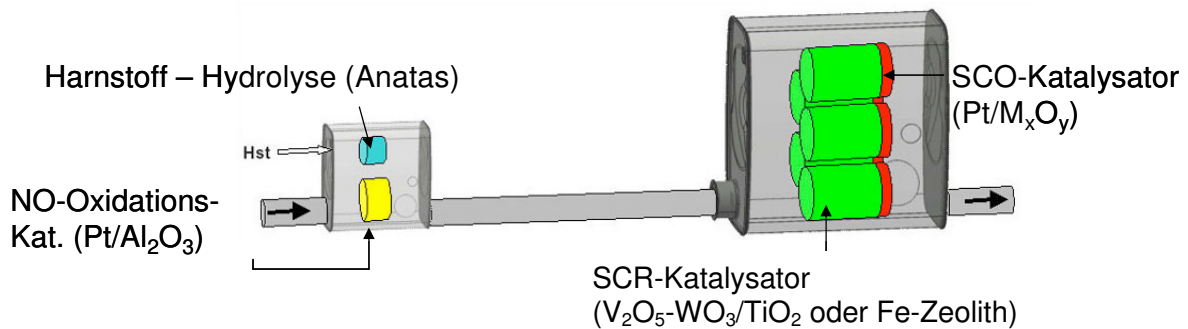


Abbildung 2-10: Künftiges Katalysatorsystem für die Entstickung mit dem NH₃-SCR-Verfahren [101].

Die aus stationären Anwendungen etablierten VWT (V₂O₅-WO₃/TiO₂)-NH₃-SCR-Katalysatoren werden durch eine neue Katalysatorgeneration, Metall-modifizierte Zeolithe, in der nahen Zukunft teilweise verdrängt werden [6]. Vor allem mit Kupfer [103,104], mit Cer [105] oder mit Eisen [106-111] modifizierte Zeolithe (MFI, MOR, BEA) weisen beträchtliche Aktivitäten in der NH₃-SCR auf. Der bedeutendste Vorteil dieser Katalysatorsysteme gegenüber etablierten V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysatoren liegt in der Ungiftigkeit des Aktivmaterials.

Weiterhin weisen zeolithische NH₃-SCR-Katalysatoren sehr gute Reduktionsaktivitäten im Bereich hoher Temperaturen auf [107-109]. Die Tieftemperaturaktivität von zeolithischen Katalysatoren ist in vielen publizierten Untersuchungen geringer als die von Standard-VWT-Katalysatoren [108,109] und war Gegenstand von intensiver Forschung und Entwicklung in den letzten Jahren [112-116].

2.7. Chemische Grundlagen der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit Ammoniak

2.7.1. Reaktionsnetzwerk

Die in einem Diesel-Abgas unter NH₃-SCR-Bedingungen vorliegenden Umsetzungen des Oxidationsmittels NO_x (NO, NO₂, N₂O, Dimere) und des Reduktionsmittels (NH₃, Harnstoff) sind abhängig von der Abgastemperatur, der Zusammensetzung des Abgases sowie vom eingesetzten Katalysatortyp. Das der Umsetzung zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk wird in der Literatur kontrovers diskutiert [7,8,117,118]. Im Folgenden wird dessen Diskussion auf das Vorliegen des Reduktionsmittels in Form von Ammoniak begrenzt, um die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte herausstellen zu können. Nebenreaktionen der Harnstoffhydrolyse, die z.B. zur Bildung von Melamin oder Isocyanaten führen können [119-122], werden in der Literatur diskutiert; der Harnstoff-Hydrolyse-Katalysator bzw. die Harnstoff-Hydrolyseaktivität der untersuchten SCR-Katalysatoren ist jedoch nicht Thema dieser Arbeit.

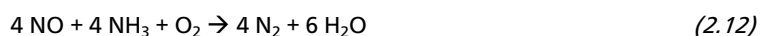
Unter SCR-Bedingungen mögliche Umsetzungen der Reaktanden NO_x und NH₃ sind komplex. Das Reaktionsnetzwerk besteht nicht aus einer im Wesentlichen definierten Abfolge von Parallel- und Folgereaktionen. Die wichtigsten Nebenreaktionen im System bestehen aus Oxidationsreaktionen des Reduktionsmittels NH₃, die ohne Beteiligung von NO_x zum gewünschten Produkt N₂ führen können oder das Reduktionsmittel NH₃ in das Oxidationsmittel NO_x konvertieren.

Das primäre Oxidationsmittel Stickstoffmonoxid steht im chemischen Gleichgewicht mit Stickstoffdioxid (und entsprechenden Dimeren), abhängig vom Stickstoffdioxidgehalt des Abgases stehen dem Reaktionssystem alternative Reaktionswege offen. Weiterhin kann auch das Oxidationsmittel in Kohlenmonoxid-haltigen Abgasen (wie in dieser Arbeit angewendet) in das Reduktionsmittel NH_3 konvertiert werden.

Abhängig von der Abgaszusammensetzung können weiterhin in-situ alternative Reduktionsmittel gebildet werden (z.B. H_2 aus einer Wassergas-Shift-Aktivität). Die wichtigsten zur Gesamtaktivität beitragenden Umsetzungen von Stickoxiden und Ammoniak werden im Folgenden, in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Feeds, im Text vorgestellt und diskutiert.

2.7.1.1 Standard-SCR-Bedingungen (stickstoffdioxidarme Abgase)

Die „Standard-SCR-Reaktion“ nach Gleichung 2.12 ist die Hauptreaktion zu Stickstoff in stickstoffdioxidarmen Abgasen [118]; sie weist eine 1:1-Stöchiometrie in Bezug auf NO und NH_3 auf.



Die Reduktionsaktivität aller bekannten SCR-Katalysatorsysteme steigt mit der Sauerstoffkonzentration im Abgas, sie kommt allerdings auch bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht vollständig zum Erliegen. Die direkte Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak ohne Beteiligung von Sauerstoff nach Gleichung 2.13 wird als „Slow-SCR-Reaktion“ bezeichnet und verläuft um ca. 2 Größenordnungen langsamer [117] als die Standard-SCR-Reaktion (2.12).



Im Temperaturbereich zwischen 220 °C und 425 °C wird an SCR-Katalysatoren auf Basis des Vanadiums nahezu ausschließlich die Bildung von Stickstoff nach Gleichung 2.12 beobachtet [118, 122], Nebenreaktionen treten nur in geringstem Ausmaß auf. Oberhalb von 425 °C wird auch die Oxidation des Reduktionsmittels zu N_2 , N_2O oder NO nach 2.114 bis 2.16 verzeichnet.

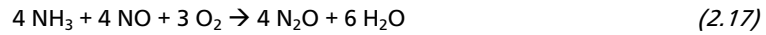


Die Gleichungen 2.14 bis 2.16 werden in der Literatur als SCO-Reaktionen („selective catalytic oxidation“) bezeichnet, im engeren Sinne ist als SCO lediglich Gleichung 2.14 anzusehen. SCO-Katalysatoren werden in kontemporären NH_3 -Abgasnachbehandlungssystemen zur Minimierung des Ammoniakdurchbruchs dem Reduktionskatalysator nachgeschaltet (vgl. Abb.2-10).

Während an Reduktionskatalysatoren auf Basis des Vanadiums erst bei hohen Temperaturen Abweichungen von der 1:1-Stöchiometrie vorliegen, wird an zeolithischen SCR-Katalysatoren im Temperaturbereich von 250-400 °C ein Überkonsum von Ammoniak im Verhältnis NH_3/NO 1.05-1.15 beobachtet [111]. Drastische Ammoniakoxidation und damit eine Begrenzung der Betriebstemperatur wird jedoch erst ab Temperaturen von über 500 °C verzeichnet [7,111]. Die Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffdioxid oberhalb von 250 °C ist an in der Literatur diskutierten Katalysatorsystemen bisher nicht direkt beobachtet oder beschrieben worden, da gebildetes Stickstoffdioxid bei den entsprechenden Bedingungen schnell nach Gleichung 2.19 („Fast-SCR“, s. u.) zu Stickstoff reduziert wird [7].

Die direkte Oxidation von Ammoniak nach Gleichung 2.16 wird unter Standard-SCR-Bedingungen als dominierende Quelle für N_2O -Emissionen bei erhöhten Temperaturen angesehen [7]. Eine Bildung

signifikanter Mengen Lachgas wird bei Temperaturen < 400 °C unter Standard-SCR-Bedingungen weder an Redoxkatalysatoren auf Basis des Vanadiums noch an Fe-Zeolith-Katalysatoren beobachtet. Eine Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak zu Lachgas nach Gleichung 2.17 ist bei Temperaturen > 220 °C nur von geringer Relevanz [7,111,118].



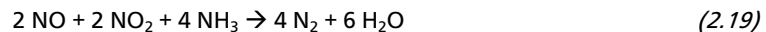
Niedrige Raumgeschwindigkeiten, eine NO-Oxidationsaktivität des Katalysators und Temperaturen von 200-350 °C ermöglichen in mageren Abgasen die Bildung von Stickstoffdioxid aus Stickstoffmonoxid nach dem Oxidationsgleichgewicht zwischen NO und NO₂. Stickstoffdioxid wird, wie bereits diskutiert, bei ausreichend hohen Temperaturen schnell nach Gleichung 2.19 (s.u.) zu Stickstoff reduziert, eine NO-Oxidationsfähigkeit des SCR-Katalysators kann zur beobachteten Reduktionsaktivität beitragen. Oberhalb von 400 °C weisen zeolithische SCR-Katalysatoren auch eine Aktivität in der direkten Zersetzung von N₂O in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff [7] auf (Gl. 2.18).



Bei niedrigen Temperaturen kann unter SCR-Bedingungen auch aus Stickstoffdioxid bzw. aus am Katalysator gebildeten Nitraten, wie im folgenden Abschnitt näher diskutiert, Lachgas entstehen.

2.7.1.2 „Fast-SCR-Bedingungen“ (stickstoffdioxidreiche Abgase)

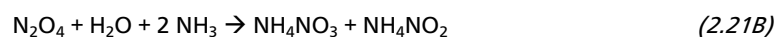
In stickstoffdioxidreichen Abgasen wird NO_x nach Gleichung 2.19 („Fast-SCR-Reaktion“) im Temperaturbereich von 200-425 °C schnell zu Stickstoff umgesetzt; die Stöchiometrie NO_x/NH₃ beträgt dabei wie in der Standard-SCR-Reaktion 1:1.



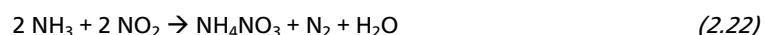
Die direkte Reduktion von Stickstoffdioxid mit Ammoniak nach Gleichung 2.20 verläuft um Größenordnungen langsamer [117], weshalb ein Überschuss an Stickstoffdioxid im Abgas vermieden werden muss.



Bei Temperaturen < 180 °C wird sowohl in Modellabgasen wie auch in Motorprüfständen die Bildung von festem Ammoniumnitrat beobachtet. Diese stellt ein wesentliches ingenieurwissenschaftliches Problem in der Übertragung der „Fast-SCR-Reaktion“ auf Realsysteme dar, da die Bildung von entsprechenden Ablagerungen im Abgasstrang eines Automobils zu Leistungsverlusten führt; der Abgasstrang muss somit potentiell durchgängig beheizt bzw. entsprechend temperiert werden. Ammoniumnitrat entsteht aus der Hydrolyse von Distickstoffdioxid nach Gleichung 2.21 [8].



Ammoniumnitrit ist bei Temperaturen > 60 °C instabil gegenüber dem Zerfall in Stickstoff und Wasser [8]. Die Ammoniumnitratbildung kann somit global durch Gleichung 2.22 beschrieben werden.



Festes Ammoniumnitrat kann gebildet werden, falls die Gleichgewichtsbedingung (2.23B) der Zersetzungsreaktion (2.22A) erfüllt wird [117].



$$p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3} > K_p; K_p = 10^{15.06-9340/T} [\text{bar}^2] \quad (2.23B)$$

Während bei Temperaturen oberhalb 250 °C festes Ammoniumnitrat unter SCR-Bedingungen somit nach Gleichung 2.23 zerfällt, kann aus der Zersetzung unterhalb dieser Temperatur Distickstoffdioxid nach Gleichung 2.24 erhalten werden.



Die Reaktion 2.24 wird in der Literatur als Quelle für N₂O-Bildung an NH₃-SCR-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen angesehen. Eine solche wird sowohl an VWT-Katalysatoren wie auch an Fe-Zeolithen nur bei hohen Konzentrationen von Stickstoffdioxid (NO₂/NO > 1) im Abgas beobachtet, die Bildung festen oder flüssigen Ammoniumnitrats als Zwischenstufe ist experimentell belegt [7,8].

2.7.2. V₂O₅/TiO₂ und V₂O₅-WO₃/TiO₂ Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Ammoniak – Mechanismus und chemische Deaktivierung

Die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Ammoniak an Redoxkatalysatoren auf Basis des Vanadiums ist seit ca. 30 Jahren ein etabliertes Verfahren für die Entstickung von Abgasen stationärer Emissionsquellen. Aufgrund der Bedeutung, die diese Katalysatorsysteme erlangt haben, liegen in der Literatur detaillierte Untersuchungen zu strukturellen Eigenschaften aktiver Systeme [123-125], zum Mechanismus [126-131] und zu Einflussfaktoren auf die katalytische Performance vor [132-134].

Der Mechanismus der SCR-Reaktion an Fe-Zeolith-Katalysatoren und die hier beobachtete chemische Deaktivierung, die Themen der folgenden Abschnitte sind, werden in der Literatur häufig in Analogie vergleichend zu Katalysatorsystemen auf Basis des Vanadiums diskutiert (vgl. Abb. 2-11). Insbesondere wird der von Topsøe postulierte Mechanismus [126] der NH₃-SCR an V₂O₅/TiO₂ Katalysatoren (Abb. 2.11) als Grundlage verwendet, um Analogien zu diesem System aufzuzeigen und Unterschiede zu diskutieren. Aus diesem Grund werden wichtige Grundlagen der selektiven Reduktion von NO_x mit Ammoniak an Redoxkatalysatoren auf Basis des Vanadiums hier kurz vorgestellt. Stickstoffmonoxid reagiert aus der Gasphase nach einem Rideal-Eley-Mechanismus.

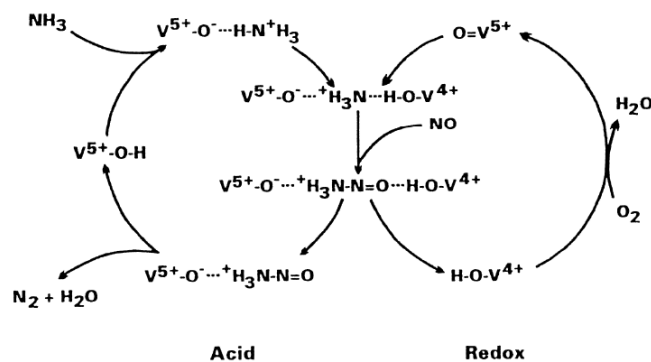


Abbildung 2-11: Topsøe-Mechanismus der NH₃-SCR an V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren [126].

Unter SCR-Bedingungen wird die Sorption von Ammoniak molekular an Lewis-acide, koordinativ ungesättigte Vanadylzentren (V⁵⁺=O) und an Brønstedt-acide V⁵⁺-OH Gruppen in protonierter Form beobachtet. Die Aktivierung von Ammoniak durch Adsorption an brønstedt-acide Vanadiumhydroxylzentren ist nach Topsøe essentiell. Eine direkte Korrelation zwischen der Oberflächenkonzentration brønstedt-acid gebundenen Ammoniaks und der Aktivität verschiedener

Katalysatoren wurde von Topsøe und anderen Gruppen beobachtet. Durch Protonentransfer an ein benachbartes Lewis-acides Vanadylzentrum und folgende Reaktion mit Stickstoffmonoxid aus der Gasphase bildet sich der aktivierte Komplex, der unter Bildung von brønstedt-aciden V^{5+} -OH und V^{4+} -OH Zentren zu Stickstoff und Wasser zerfällt.

Die chemische Deaktivierung derartiger katalytischer Systeme durch anorganische Komponenten der Rauchgase stationärer Abgasquellen wurde aufgrund der kommerziellen Relevanz bereits untersucht. In quecksilber- und arsenfreien Rauchgasen kann die Deaktivierung von Vanadium-basierten NO_x -Reduktionskatalysatoren meist mit der Menge der abgelagerten Metalle mit basischem Charakter (v.a. Alkali- und Erdalkalimetalle) korreliert werden [139,140-143]. Yang et al. [139] fanden, dass die Giftwirkung der Alkalimetallnitratre der Basizität der Metallkationen in der Reihe $Cs > Rb > K > Na > Li$ folgt. Die Belastung der Katalysatorsysteme mit solchen Metallen resultiert in einer Erniedrigung der Ammoniak-speicherfähigkeit³ bzw. der Adsorptionskonstante von Ammoniak an brønstedt-aciden Vanadiumhydroxylspezies [139]. Die Resultate von Yang et al. wurden von einer Reihe von Gruppen bestätigt, sowohl durch empirische Untersuchungen [141-143] wie auch durch DFT-Rechnungen von Soyer et al. [144] an einem $V_2O_9H_8$ -Cluster als Modell für den Reduktionskatalysator.

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird Schwefel bzw. SO_2 , welches bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff entsteht, als wichtigstes potentiell Gift für Autoabgaskatalysatoren jeder Art beschrieben. Diese Annahme trifft im Fall oxidischer Katalysatoren für die selektive Reduktion von NO_x mit NH_3 nur bedingt zu. Bei den oxidativen Bedingungen in Dieselmotorausgasen ($\lambda > 20$) wird Schwefeldioxid am Katalysator oxidiert. Rückstände auf der Katalysatoroberfläche sind (im Gegensatz zur Sulfidbildung an 3-Wege-Katalysatoren für Otto-Motoren) ausschließlich in Form von Sulfaten, in keinem Fall in reduzierter Form, nachgewiesen worden [150,151]. Nur bei niedrigen Abgastemperaturen bildet sich durch Reaktion mit Ammoniak und Wasser Ammoniumsulfat in fester Form [152]. Dieses bewirkt einerseits eine thermisch reversible Deaktivierung des Nachbehandlungssystems durch Katalysatorfouling (Zersetzungspunkt: ca. 220 °C). Eine Sulfatierung des Katalysatormaterials kann jedoch auch promotierend wirken [151,153], da durch die Bildung acider Metallsulfatspezies zusätzliche Adsorptionsplätze für Ammoniak entstehen.

2.7.3. Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit NH_3

2.7.3.1 Das Stoffsystem Fe-BEA bzw. Fe-MFI

Zeolithe sind definiert als kristalline, hydratisierte Alumosilikate, die beim Erhitzen Wasserdampf ohne Änderung ihrer Struktur abgeben können [154]. Die unten stehende, empirische Summenformel beschreibt die chemische Zusammensetzung dieser Stoffklasse.



Primäre Strukturelemente der Zeolithe sind SiO_4 - bzw. AlO_4 – Tetraeder, die über alle vier Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind und so zwei- und dreidimensionale, charakteristische sekundäre Strukturelemente bilden⁴. Somit sind Zeolithe der Stoffklasse der Gerüstsilikate

³ Der Terminus „Ammoniak-speicherkapazität“ kennzeichnet die Menge an unter jeweils anzugebenden Bedingungen am Katalysator zurückgehaltenem Ammoniak und umfasst somit Chemi- und Physisorption; es handelt sich nicht um eine thermodynamische Größe wie eine Adsorptionskonstante, sondern um einen von jeweiligen Messbedingungen abhängigen Vergleichswert; Ammoniak-speicherkapazitäten unter Betriebsbedingungen eines SCR-Systems sind von Bedeutung für die Regelung eines derartigen Nachbehandlungssystems.

⁴ Für detaillierte Informationen zum Aufbau und zur Kristallstruktur der in dieser Arbeit genutzten synthetischen Zeolithe ZSM-5 und BETA wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [116].

zuzuordnen. Die aus dem Aluminiumgehalt resultierende negative Ladung des Wirtsgitters wird durch Kationen abgesättigt, die in den definierten Hohlräumen und Kanälen der Wirtsstruktur eingeschlossen sind. In natürlich vorkommenden Zeolithen sind dies die Kationen der Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe. Diese können durch Ionenaustausch durch Protonen, Ammoniumionen, organische Kationen oder Übergangsmetalle ersetzt werden. Käfige und Mikroporenstruktur des zeolithischen Wirtskörpers werden durch die Kristallstruktur definiert und sind daher regelmäßig geformt, was ihre Nutzung in der gestaltselektiven heterogenen Katalyse bedingt (vgl. Abb. 2-12).

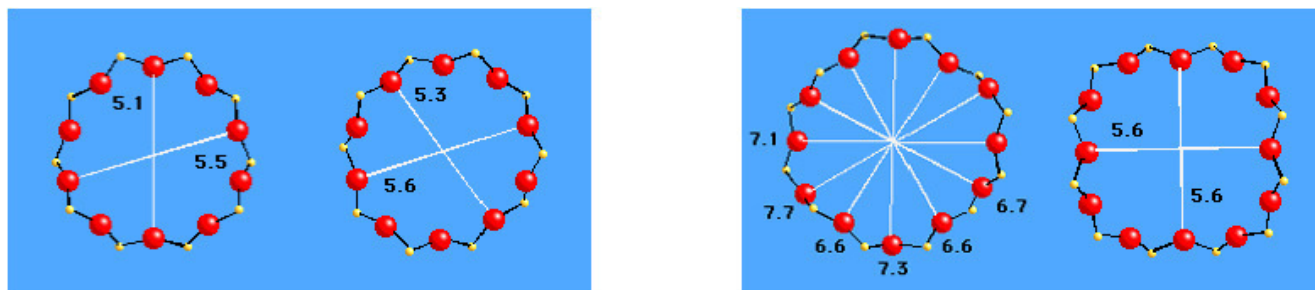


Abbildung 2-12: Mikroporengeometrie in den Zeolithen ZSM-5 (links) und Beta (rechts) [155].

Die Summenformeln entsprechend der kristallographischen Einheitszellen sowie die Porenstrukturen (s. Abb. 2-12) der in dieser Arbeit relevanten synthetischen Zeolithe ZSM-5 und Beta sind beschrieben in Tabelle 2-5.

Tabelle 2-5: Summenformeln und Mikroporensysteme in den Zeolithen ZSM-5 und Beta

Typ	Summenformel (Na-Form)	Porenstruktur
Zeolith ZSM-5	$[\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$	2 Typen von Mikroporen, 3D, durch 10 Ringatome aufgespannt, (5.1·5.5 Å; 5.3·5.6 Å)
Zeolith-Beta	$\text{Na}_7 [\text{Al}_7\text{Si}_{57} \text{O}_{128}]$	2 Typen von Mikroporen, 3D, durch 12 Ringatome aufgespannt, (7·7·6.6 Å; 5.6·5.6 Å)

Im Rahmen der technischen Anwendung sind die Zeolithbezeichnungen MFI und BEA im Wesentlichen mit den Zeolithtypen ZSM-5 bzw. Beta gleichzusetzen, da kein anderer Zeolithtyp aus diesen Kristallklassen eine technische Bedeutung erlangt hat. Der Zeolith ZSM-5 ist gekennzeichnet durch ein 3-dimensionales Porensystem, das durch lineare Kanäle (5.6·5.6 Å, 10 Ringatome) und kreuzende, gewinkelte Kanäle (5.1·5.5 Å, 10 Ringatome) gebildet wird. Ein etwas breiteres Porensystem weist der Zeolith Beta auf. Es existiert ein 3-dimensionales Mikroporensystem, welches durch 2 Ringtypen, jeweils aufgespannt durch 12 Tetraedereinheiten, gebildet wird.

Partiell protonierte Zeolithe sind Brønstedt-Säuren, acide Zentren des Gitters sind Adsorptionsplätze für das Reduktionsmittel Ammoniak in der NH_3 -SCR-Reaktion. In dehydratisiertem Zustand sind dies vor allem Aluminiumhydroxyl- und die so genannten Brücken-Hydroxylgruppen $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, bei denen die Hydroxylbindung einer Silanolgruppe durch eine Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindung) mit einem benachbarten Aluminiumzentrum destabilisiert wird. Terminale Silanolgruppen (SiOH) an Abbruchstellen des Zeolithgitters weisen nur eine geringe Brønstedt-Acidität auf.

Die Form und die Funktion der aktiven Fe-Zentren in Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Ammoniak ist Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsprojekte und Publikationen in der chemischen Literatur. Abhängig von der zur Einführung von Eisenzentren in das zeolithische Wirtsgitter genutzten Präparationsmethode sowie dem eingestellten Gesamtgehalt bilden sich unterschiedliche Verteilungen von Eisenspezies, wie illustriert in der unten gezeigten Abbildung 2-13. Eisen kann in tetraedrischer Koordination isomorph in die Wirtsstruktur des Zeolithen eingebaut werden (a). Derartige Zentren gelten als schwer reduzierbar, ihre Beteiligung an der NH_3 -SCR-Reaktion ist nicht belegt und wahrscheinlich gering [115]. Niedermolekulare Fe-Spezies, die auf Kationenplätzen in den Hohlräumen des Zeolithen eingelagert werden, sind bei niedrigen Fe-Beladungen bevorzugt. Sie existieren sowohl in tetraedrischer als auch

in oktaedrischer Koordination und können als im Wirtsgitter immobilisierte Koordinationsverbindungen verstanden werden. Derartige Fe-Zentren existieren sowohl als isolierte, mononukleare Spezies (b) als auch als oligonukleare, mehrkernige Komplexe (c, n=2-8) [115].

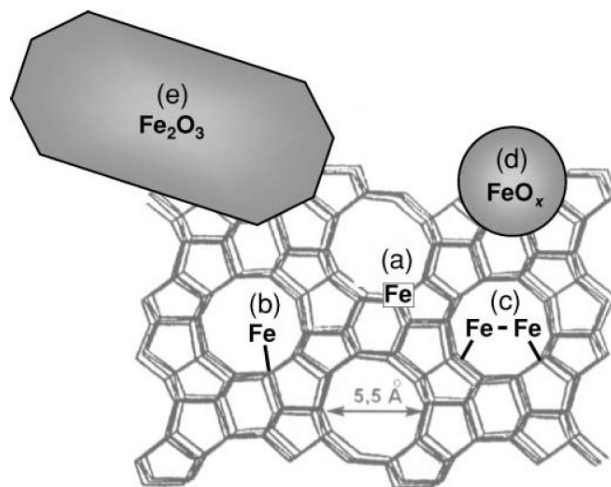


Abbildung 2-13: Unterschiedliche Eisenzentren bzw. Agglomerationsgrade in Fe-Zeolithen [156] a: Fe auf Gitterplatz, b: isoliertes Eisenzentrum auf Kationenplatz, c: oligonuklearer Eisenkomplex oder -cluster, d: Eisenoxidnanopartikel, e: großer Hämatitcluster an der Zeolithoberfläche.

Von Feng und Hall wurden binukleare Eisenkomplexe als aktive Spezies in Fe-Zeolithen für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit CH vorgeschlagen [157], dieser Befund wurde von Ergebnissen der Gruppen von Sachtler [158,159], von Königsberger [160] und Prins [161] gestützt. Sachtler et al. erhielten an Fe-ZSM-5 vergleichbare Reduktionsprofile in der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid, was dahingehend interpretiert wurde, dass einerseits keine isolierten Eisenspezies (nicht reduzierbar durch Kohlenmonoxid), andererseits auch keine hoch aggregierten Cluster (Reduktion durch H_2 nicht beobachtet) vorlagen. Prins et al. formulierten auf Basis von EXAFS-Untersuchungen einen Strukturvorschlag für SCR-aktive binukleare Fe-Zentren [161] in Analogie zum Enzym Methanmonooxygenase.

Die oben genannten Studien wurden an Fe-reichen Zeolithen mit Fe-Gehalten oberhalb des theoretischen Austauschgrades durchgeführt. Jüngere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die Wahl der richtigen Austauschmethode und Begrenzung des Eisengehalts (ca. 0.5-0.6 Ma. % bei $\text{Si/Al}=14$, [162]) auch solche Materialien darstellen lassen, bei denen Eisen nahezu ausschließlich in Form isolierter Fe-Zentren vorliegt. Auch diese Materialien zeigen eine bedeutende Aktivität in der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit CH oder NH_3 . Grünert, Brückner et al. schlossen daraus [162,163], dass sowohl mono- wie auch bi- und oligonukleare Fe-Spezies zur Aktivität der Katalysatoren beitragen; die intrinsische Aktivität der verschiedenen Zentren ist dabei eine Funktion der jeweiligen Bedingungen und bisher nicht quantifiziert worden.

In überausgetauschten Fe-Zeolithen existieren an der Materialoberfläche große Hämatitcluster ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), diese werden als inaktiv in der selektiven katalytischen Reduktion angesehen [116]. Die Rolle und potentielle Aktivität von oxidischen Fe-Nanopartikeln, die im Porensystem der zeolithischen Matrix eingelagert sind, ist jedoch noch nicht geklärt. Solche Cluster entstehen sowohl im Zuge der Präparation als auch durch Migration niedermolekularer Fe-Zentren unter thermischer Belastung ($T > 800^\circ\text{C}$), was mit Aktivitätsverlusten im Bereich tiefer Temperaturen einhergeht [40]. Wahrscheinlich zeigen auch geclusterte Fe-Nanopartikel Aktivität in der selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak, jedoch in geringerem Ausmaß als niedermolekulare Zentren und nur bei höheren Temperaturen [116]. Weiterhin weisen geclusterte Fe-Spezies eine Aktivität in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf, weshalb der Fe-Gehalt von entsprechenden Materialien für die CH-SCR begrenzt werden muss [115,116]. Im Fall der SCR mit NH_3 als Reduktionsmittel ist eine gesteigerte Oxidationsfähigkeit durch geclusterte Fe-Nanopartikel erst bei Temperaturen über 450°C zu beobachten [115,116]. Hier können bei Einhaltung der entsprechenden Betriebsparameter Fe-reiche Katalysatoren ohne Selektivitätseinbußen eingesetzt werden. Dabei ist eine möglichst hohe Dispersität

des Eisens, insbesondere eine hohe Zahl mono- und binuklearer Eisenzentren, nach Kumar für eine hohe Aktivität im Tieftemperaturbereich weiterhin notwendig [115]. Nach einer Patentmeldung von Tran et al. zeichnen sich Fe-Zeolith-Katalysatoren für die NH_3 -SCR, deren Tieftemperaturaktivität besonders hoch und unter Umständen sogar höher als die von $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -Katalysatoren ist, im Infrarot-Spektrum durch ein Signal bei 3680 cm^{-1} aus [164]. Dieses Signal wird der Streckschwingung von Fe-Hydroxyl-Gruppen in nicht näher definierten, niedermolekularen Eisenzentren zugeordnet. In der Literatur beschriebene Methoden [165] für die Einführung von Eisen in ein zeolithisches Wirtsgitter sind, neben konventionellem wässrigen Ionenaustausch nach verschiedenen Verfahren (Rühren der H- oder NH_4^+ -Form eines Zeolithen mit einem Fe-Precursor in verdünnter wässriger Lösung) auch CVD (*Chemical Vapor Deposition*, meist FeCl_3), der Festkörper-Ionenaustausch (Kalzination einer mechanischen Mischung des Zeolithen sowie des Metallprecursors, industriell angewandt) sowie mechanische Methoden. Durch Letztere kann nach Kumar et al. im Fall niedriger eingestellter Fe-Gehalte eine bemerkenswert hohe Dispersität des Metalls erreicht werden [115].

2.7.3.2 Mechanismus und Einflussfaktoren auf die katalytische Performance

Der in Abbildung 2-11 illustrierte Tøpsoe-Mechanismus für die NH_3 -SCR an $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Katalysatoren wurde in der Literatur als Grundlage auch für die Diskussion des Mechanismus der Reaktion an Fe-Zeolith-Katalysatoren genutzt. Nach IR-spektroskopischen Resultaten von Long et al. [107] an Fe-ZSM-5-Katalysatoren wird an diesem Material jedoch, anders als an vanadiumhaltigen Systemen, die direkte Adsorption von Stickstoffmonoxid am Katalysator unter SCR-Bedingungen beobachtet [106-108,166]. Dabei kommt es zu einer partiellen Oxidation des Stickstoffmonoxids, so dass Nitrit- und Nitratspezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegen. Ammoniak wird, wie an Katalysatoren auf Basis des Vanadiums, sowohl brønstedt-acid an sauren Zentren des Wirtsgitters (als NH_4^+) wie auch molekular an Lewis-Zentren gebunden (Abbildung 2-14 A) [57]. Die Ammoniakspeicherkapazität des Materials sinkt exponentiell mit der Temperatur [167]. Die Sorption von Ammoniak an brønstedt-acide Zentren erfolgt dabei in 2H-Geometrie (Bindung an 2 AlO_4 -Tetraeder über 2 H-Atome) oder in 3H-Geometrie (Bindung an 3 AlO_4 -Tetraeder über 3 H-Atome) [168,169]. Wird ein mit Ammoniak gesättigter Katalysator einer sauerstofffreien NO -Atmosphäre ausgesetzt, so wird keine Umsetzung des adsorbierten Ammoniaks registriert. Bei folgender Umsetzung mit einer NO_2 -Atmosphäre wird jedoch der Abbau der Ammoniakspezies einhergehend mit der Sorption von NO_2 (1622 cm^{-1}) bzw. von Nitraten (1568 cm^{-1}) beobachtet [107]. Long et al. fanden eine weitere NO_2 enthaltende Spezies (1602 cm^{-1}) nur bei tiefen Temperaturen. Diese wurde als aktivierter Komplex $\text{NO}_2(\text{NH}_4)_y$ identifiziert [107].

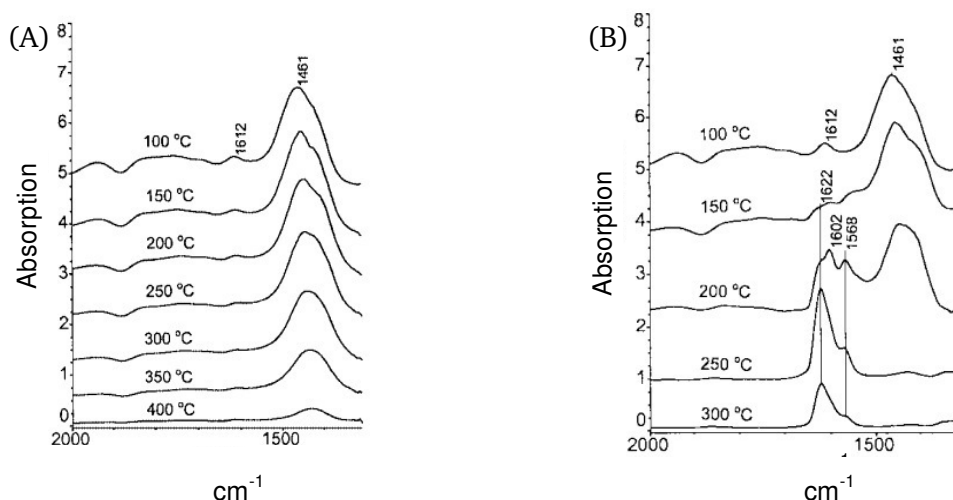


Abbildung 2-14: Infrarot-Spektren in diffuser Reflexion (DRIFTS) von Fe-Zeolithen; (A): Nach Sättigung mit Ammoniak und (B): darauf folgender Umsetzung mit Stickstoffdioxid (rechts);

Ein simplifizierter Mechanismus für die NH_3 -SCR bei tiefen Temperaturen wurde wie folgt vorgeschlagen [166]:

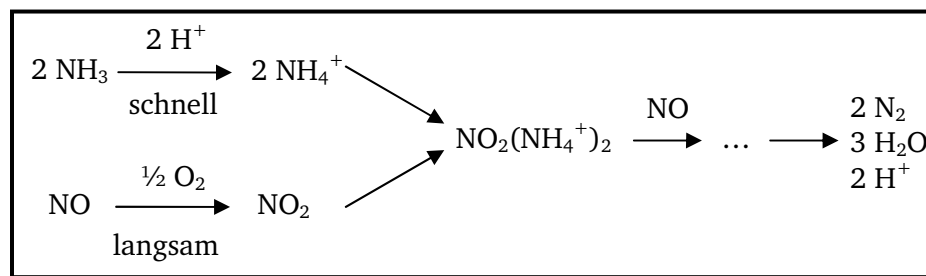


Abbildung 2-15: Simplifizierter Chemismus der NH_3 -SCR an Fe-Zeolithen nach Long und Yang [121].

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Bereich niedriger Temperaturen ist, im Gegensatz zum Topsøe-Mechanismus für Vanadium-basierte Systeme, die hier notwendige Oxidation von Stickstoffmonoxid zum Stickstoffdioxid am Katalysator. Dieser Befund wurde im Wesentlichen von Sachtler et al. bestätigt [170]. Allerdings kam diese Gruppe auf Basis von Isotopenaustauschexperimenten zu dem Schluss, dass Stickstoff darüber hinaus auch über eine Distickstofftrioxid-artige Zwischenstufe gebildet werden kann. Aus dieser entsteht durch Hydrolyse und Reaktion mit brønstedt-acid gebundenem Ammoniak Ammoniumnitrit, welches thermisch zu Stickstoff und Wasser zerfällt. Der geschilderte Ablauf der Reaktion ist ebenso im Einklang zu einem Mechanismus, der auf Basis kinetischer Untersuchungen der NH_3 -SCR an H-ZSM-5 von der Gruppe von Bartholomew [171] vorgeschlagen wurde. Auch nach Bartholomew wird im Auftaktschritt der SCR-Reaktion Stickstoffmonoxid am Katalysator zu NO_2 oxidiert. Die postulierte, um Größenordnungen geringere Aktivität übergangsmetallfreier Zeolithe wird in neueren Veröffentlichungen allerdings bestritten und Verunreinigungen mit oxidationsaktiven Übergangsmetallen zugeschrieben. Ein aktivierter Komplex entsteht aus der Reaktion von $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ mit brønstedt-acid gebundenem Ammoniak $\text{NH}_4^+_{(\text{ads})}$ in einer Stöchiometrie von 1:2. Diese Zwischenstufe reagiert mit Stickstoffmonoxid aus der Gasphase zu Stickstoff und Wasser oder mit Stickstoffdioxid aus der Gasphase zu Stickstoff, Distickstoffmonoxid und Wasser. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt den Befund, dass ein Feedverhältnis von $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1$ optimale Stickstoffausbeuten liefert [111]. Ein Überschuss des Reduktionsmittels Ammoniak im Feed führt unter SCR-Bedingungen bei tiefen Temperaturen ($< 300^\circ\text{C}$) zu einer Inhibierung der SCR-Aktivität von Fe-Zeolith-Katalysatoren [172]. Dieses Phänomen wird Diffusionsphänomenen im Mikroporensystem oder auch der Konkurrenzadsorption von Ammoniak an Fe(III)-Zentren zugeschrieben. Letztere kann entsprechend der reduktiven Eigenschaften des Ammoniaks zur Direktoxidation gemäß den Gleichungen 2.14 und dabei zu einer Stabilisierung von Fe(II)-Spezies führen, deren Reoxidation bei tiefen Temperaturen nicht ausreichend schnell erfolgt. Long et al. haben weiterhin den Einfluss unterschiedlicher Wirtsgitter (Zeolithtypen: MOR, Y, ZSM-5, MCM-41), des Si/Al-Verhältnisses sowie des Austauschgrades (Fe-Gehalts) auf die intrinsische SCR-Aktivität untersucht [107]. Bei vergleichbaren Austauschgraden zeigten die weitporigen Zeolithe Fe-MCM-41 und Fe-Y eine bedeutend niedrigere SCR-Aktivität im Vergleich zu Fe-Mordenit und Fe-ZSM-5. Ebenso hat nach diesen Untersuchungen das Si/Al-Verhältnis des Wirtsgitters und damit die Ammoniak-speicherfähigkeit bzw. Acidität einen Einfluss auf die Aktivität von Fe-Mordenit Katalysatoren mit vergleichbaren Austauschgraden.

2.8. Chemische Deaktivierung von Fe-Zeolithen als NH_3 -SCR Katalysatoren durch anorganische Additive

Im Gegensatz zur Datenlage an Vanadium-basierten Katalysatorsystemen, die seit 20 Jahren kommerziell genutzt werden, sind Fe-Zeolithe ein relativ neues Katalysatorsystem, dessen kommerzielle Einführung für die Entstickung von Autoabgasen zu Beginn dieser Arbeit noch

bevorstand. Es sind daher nur wenige Daten zur Wirkung potentieller anorganischer Gifte auf derartige Materialien in der Literatur vorhanden. In publizierten Feldstudien zur Deaktivierung industrieller Fe-Zeolith-Katalysatoren wird in einer Analogiebetrachtung zu Katalysatoren auf Basis des Vanadiums häufig angenommen, dass vor allem eine Reduktion von Ammoniakspeicherkapazitäten in Folge der Belastung der Materialien mit basischen Metallen (K, Na, Ca) Aktivitätsverluste induziert.

So haben Qi et al. [138] vorgeschlagen, für die Vorhersage der chemischen Deaktivierung von Fe-Zeolith-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Giftbelastung relative Geschwindigkeitskonstanten zu nutzen, die in einer Studie von Yang et al. [139] zur Vorhersage der chemischen Deaktivierung von V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren empirisch bestimmt wurden. Die Gruppe war in der Lage, Aktivitätsverluste eines Fe-La-Zeolithen (nach 2000 h im Rauchgas eines Kohlekraftwerks) auf Basis der aufgenommenen Mengen an basischen Metallen (Na, K, Ca) durch Anwendung dieser Daten hervorzusagen bzw. nachzuvollziehen. Dies impliziert vergleichbare Deaktivierungsmechanismen an V_2O_5/TiO_2 - und Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit NH_3 und wurde mit dem ähnlichen Mechanismus der Umsetzung an diesen Katalysatortypen begründet.

Im Abschnitt 2.4 dieser Arbeit wurde eine EDX-Mapping-Analyse aus der Studie von Cheng et al. (Cu-Zeolith, Prüfstandsalterung) gezeigt [11], die die axialen und radialen Konzentrationsprofile der am Katalysator abgeschiedenen Katalysatorgifte (Ca, P, Zn) verdeutlicht (vgl. Abbildung 2-7). Nach Ende des Testlaufs wurde der Katalysator in axialer Richtung in vier Segmente zerlegt und diese im Laborreaktor auf ihre katalytische Aktivität getestet (Abb. 2-16A). Im Aktivmaterial waren große oxidische Kupferpartikel vorhanden, deren mittlere Partikelgröße während des Testlaufs von 5 μm auf 25 μm anstieg. Die Umsatzdaten zeigten die vollständige Deaktivierung des Katalysatoreintritts an. Dieser wurde gleichzeitig in geringerem Ausmaß thermisch belastet (DPF nachgeschaltet). Daher nennen Cheng et al. die chemische Deaktivierung als Hauptursache für Aktivitätsverluste des Nachbehandlungssystems über die Betriebsdauer. Am Reaktorausritt wurden sogar höhere NO -Konzentrationen als am Eintritt erzielt. Eine Untersuchung der Aciditäten der 4 Segmente des Katalysators durch temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak zeigte den vollständigen Verlust der Ammoniakspeicherkapazität am deaktivierten Katalysatoreintritt (Abb. 2-16 B).

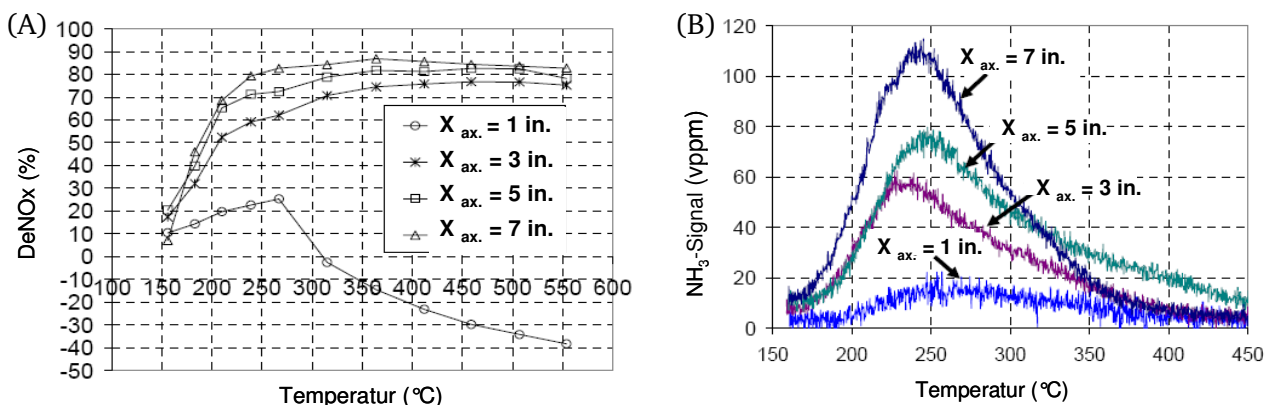


Abbildung 2-16: (A): DeNO_x-Aktivität verschiedener axialer Segmente eines im Feld gealterten Cu-Zeolith-SCR-Katalysators (350 vppm NO/ NH_3 , 14 Vol. % O_2 , 4.5 Vol. % H_2O , 5 Vol. % N_2); (B): zugehörige Resultate der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak [11].

Zu einem vergleichbaren Ergebnis kam auch die Gruppe von Kooten et al. [174], die einen Ce-ZSM-5 Katalysator am Prüfstand und in einem synthetischen Abgas im Laborreaktor alterten (Abb. 2-17). Die weitaus bedeutendere relative Deaktivierung des im realen Abgas am Teststand gealterten Ce-ZSM-5 Katalysators (Si/Al=20, Austauschgrad 20 %) wurde auch hier der Ablagerung anorganischer Gifte zugeschrieben, die auch in diesem Fall, trotz vorgeschaltetem Wall-Flow-Partikelfilter, am Katalysator akkumulierten (Ca: ca. 0.1 wt %, P: ca. 0.2 Ma. %, S: 0.3 Ma. %, kein Zn). Allerdings

wurden aufgrund des Betriebsmodus des Dieselmotors mittels XPS-Untersuchungen auch relevante Mengen an Kohlenstoff am Katalysator gefunden, die durch Coking zur Deaktivierung beitrugen.

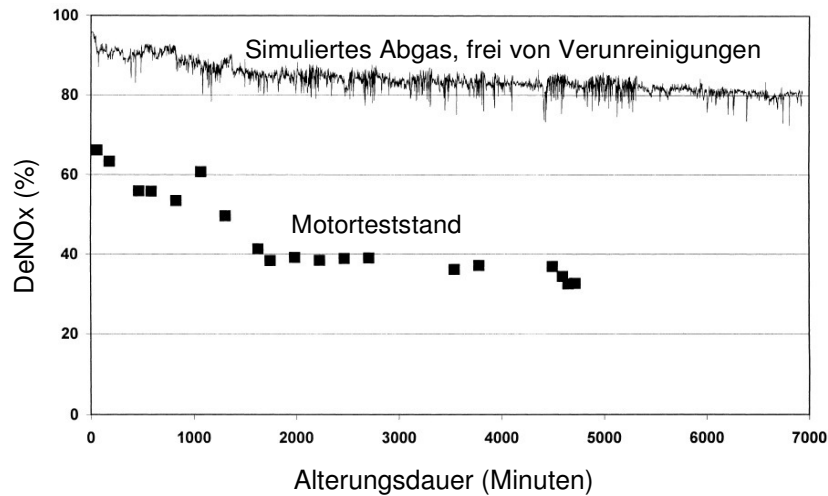


Abbildung 2-17: Vergleichende Alterung eines Ce-ZSM-5-SCR-Katalysators am Motorteststand und im Laborreaktor [174]
 Prüfstand: 1.4 L Dieselmotor, 10 kW, $T_{\text{Kat}}=450^{\circ}\text{C}$, GHSV=32000 h^{-1} , $\text{NO}_x \approx 880$ vppm; Laborreaktor:
 $T_{\text{Kat}}=450^{\circ}\text{C}$, GHSV=50000 h^{-1} , $\text{NO}_x \approx 900$ vppm.

Silver et al. [173] führten Aktivitätstests an mit Phosphor vergifteten Fe-Zeolithen unter SCR-Bedingungen durch. Dabei wurden monolithische Substrate den Abgasen eines Dieselmotors ausgesetzt, wobei der Brennstoff mit Trikresylphosphat (vgl. Tab. 7-70 im Anhang) so angereichert wurde, dass die Proben (400 cpsi, 75*25*25 mm) einer Phosphorbelastung von 10 g/L Phosphor ausgesetzt wurden. Schwefelfreie und schwefelreiche Kraftstoffe wurden eingesetzt, ebenso wurde die Alterungstemperatur variiert. Es zeigte sich, dass die Aktivität vergifteter Substrate mit steigendem Phosphorgehalt linear abnahm, wobei auch hohe Schwefelgehalte des Abgases keinen negativen Einfluss aufwiesen (Abbildung 2-18, Versuchsablauf: Variation von $\alpha = \text{NO}_{\text{ein}}/\text{NH}_{3,\text{ein}}$ bei 390°C).

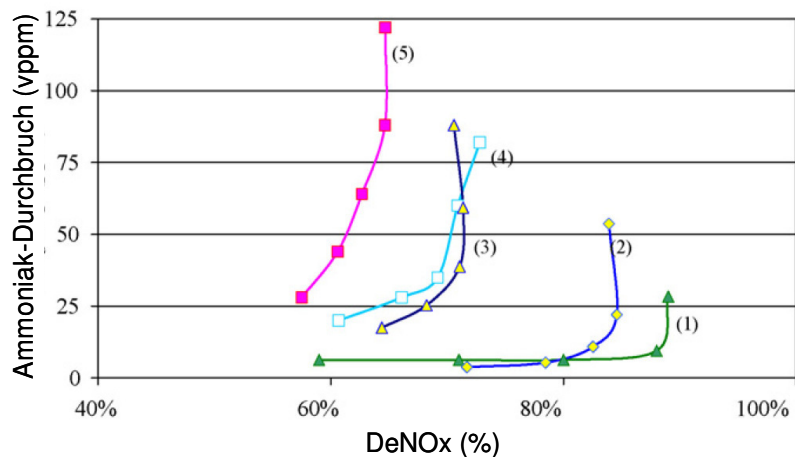


Abbildung 2-18: NH_3 -Slip-DeNOx-Kurven von durch P-vergifteten Fe-Zeolith-Katalysatoren nach Silver bei 390°C , $T_{\text{Verg.}}=220^{\circ}\text{C}$;
 (1) frischer Kat.; (2) 5 g/L P, (3) 10 g/L P, (4) 10 g/L P + 4 g/L S, (5) 10 g/L P + 4 g/L S, $T_{\text{Verg.}}=450^{\circ}\text{C}$ [173].

Erhöhte Alterungstemperaturen resultierten in einem höheren Phosphor-Eintrag und in einer tieferen Diffusion des Phosphors in den Washcoat des monolithischen Substrats. Aufgrund der linearen Abnahme der erzielten relativen NO_x -Umsätze ($X_{\text{NO}} \text{ vergiftet}/X_{\text{NO}} \text{ unvergiftet}$) wurde die Aktivitätsabnahme der physikalischen Blockade von Aktivzentren (Fouling oder Glasbildung) zugeschrieben. Insgesamt wurden, abhängig von der Alterungstemperatur, 30 % (220°C) bis zu über 50 % (450°C) des als Phosphorsäure durch den Katalysator durchgesetzten Phosphors abgeschieden.

Andere Gruppen haben die Wirkung von SO₂ bzw. Sulfaten auf Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren in Temperaturbereichen, in denen die Bildung von Ammoniumsulfat nicht von Bedeutung ist, untersucht [106,111]. Dabei wurde bei hohen Temperaturen (T>400 °C) keine Deaktivierung der Katalysatoren, sondern vielmehr eine Aktivierung gefunden. Dies wurde von Long et al. mit der Bereitstellung zusätzlicher Adsorptionsplätze für Ammoniak bzw. erhöhter Oberflächenacidität begründet.

Park et al. zeigten im Jahr 2001, dass ein Cu-Mordenit-Katalysator in der selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak bei Durchsatz eines mit Chlorwasserstoff angereicherten, feuchten Rauchgases verstärkt deaktiviert wird [39]. Dabei wurde der pulverförmige Katalysator bei einer Temperatur von 450 °C 110 h lang einem Rauchgas mit einem HCl-Gehalt von 2 Vol. % (GHSV=150000 h⁻¹) ausgesetzt. In Aktivitätstests wurde nach 110 h ein Deaktivierungsgrad von ca. 50 % gefunden, allerdings sind die Bedingungen der Alterungsprozedur (HCl-Konzentration) drastisch und wenig repräsentativ für die mobile Abgasnachbehandlung. Als Grund für die Aktivitätsverluste wurde eine Migration von Aluminium aus dem zeolithischen Wirtsgitter (Dealuminierung) identifiziert, welche durch ²⁷Al-MAS-NMR nachgewiesen wurde. Die Migration von Aluminium resultierte im Austrag von niedermolekularen Cu-Spezies aus kationischen Positionen und der Bildung großer, oxidischer Partikel. Ein in einer HCl-freien Atmosphäre gealterter Katalysator zeigte keine Dealuminierung in feuchtem Rauchgas bei 450 °C.

3. Motivation und Zielstellung dieser Arbeit, Lösungsweg

Aus Verunreinigungen und Additiven von Treibstoffen und Schmierölen wird eine Vielzahl potentieller anorganischer Gifte durch das Abgasnachbehandlungssystem eines schweren Nutzfahrzeuges durchgesetzt. Deren Adhäsion und Reaktion mit Katalysatorkomponenten kann zu Aktivitätsverlusten über die Gesamtbetriebsdauer führen.

Wenn im Feld gealterte Fahrzeugkatalysatoren auf chemische Zusammensetzung und katalytische Aktivität untersucht werden, so ist eine Bewertung der Einflüsse von Einzelfaktoren, die zu Aktivitätsverlusten beitragen, nahezu unmöglich. Konventionelle katalytische Untersuchungen gestatten nur mit höchstem Zeitaufwand die Evaluierung der Wirkungen aller potentiellen Katalysatorgifte und deren Wechselwirkungen untereinander auf die verschiedenen Katalysatortypen, die Bestandteile moderner Abgasnachbehandlungssysteme sind.

Zielstellung dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer an den reaktionstechnischen Gegebenheiten der Autoabgaskatalyse orientierter Hochdurchsatztechnologie. Diese sollte zur Evaluierung deaktivierender Wirkungen potentieller Katalysatorgifte auf Fe-Zeolith-Katalysatoren für NH₃-SCR-Systeme für schwere Nutzfahrzeuge angewendet werden. Von besonderem Interesse sind dabei Katalysatoraktivitäten und -selektivitäten im stationären Zustand bei Temperaturen von 300-350 °C entsprechend des Betriebs schwerer Nutzfahrzeuge auf Fernstraßen.

Die Wirkungen von 13 potentiellen anorganischen Katalysatorgiften wurden untersucht. Diese potentiellen Gifte wurden auf Basis von chemischen Analysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren und auf Basis bekannter Daten zu aktuell verwendeten Treibstoff- und Schmiermitteladditiven ausgewählt und sind in Tabelle 4.2 unter Pkt. 4.4.1 dieser Arbeit gegeben.

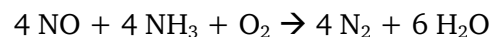
Nach Kenntnis des Autors wird hier erstmalig über die Anwendung von Hochdurchsatzmethoden für die Evaluierung deaktivierender Effekte anorganischer Additive auf Fe-Zeolith-Autoabgaskatalysatoren berichtet. Mit der Parallelisierung katalytischer Testungen geht ein „Scale-Down“ einher. Die Überprüfung und Validierung von wichtigen Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen unter Nutzung realitätsnäherer Reaktionsgeometrien ist ein integraler, notwendiger Bestandteil dieser Studie. Erst diese gestattet die Bewertung und Einordnung von Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen.

In diesem Kontext muss nicht nur die von der Realität abweichende Reaktionsgeometrie, sondern auch das Verfahren der Präparation „vergifteter“ Katalysatoren (Vergiftungsverfahren) als Unsicherheitsfaktor in Hinblick auf die qualitative Übertragbarkeit von Resultaten der Hochdurchsatzuntersuchungen auf das Realsystem in Betracht gezogen werden. Die Präparation von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen erfolgt durch ein nasschemisches Verfahren.

Unter Last eines Diesellaggregates werden anorganische Gifte aus Treibstoff- und Schmiermitteladditiven jedoch als Aerosole oder Gase durch Abgasnachbehandlungssysteme durchgesetzt. Inwiefern nasschemische Verfahren die Abbildung der Vergiftung von Autoabgaskatalysatoren gestatten, wird in der Literatur noch diskutiert. Gasphasenverfahren (z.B. die Anreicherung von Brennstoff mit Additiven oder Verfahren zur Abscheidung von präformierten Partikeln am Katalysator) werden in der Literatur als Alternativen zu herkömmlichen nasschemischen Verfahren für die Präparation mit Giften belasteter Abgaskatalysatoren genannt. Der „Scale-up“ von Resultaten der Hochdurchsatzuntersuchungen erfolgt (im Fall von Einzeleffekten) daher in dieser Arbeit durch den Durchsatz von gasförmigen Verbindungen bzw. gifthaltigen Aerosolen durch den monolithischen Katalysator realitätsnaher Geometrie.

Das Screening der Wirkungen von 13 Additiven wird unter konventioneller Parametervariation durchgeführt. Neben einer Validierung in realitätsnaher Geometrie wird es ergänzt durch Charakterisierungen und Aktivitätsuntersuchungen an ausgewählten, pulverförmigen Katalysatoren.

Zielreaktion:



am Fe-Zeolith-Katalysator

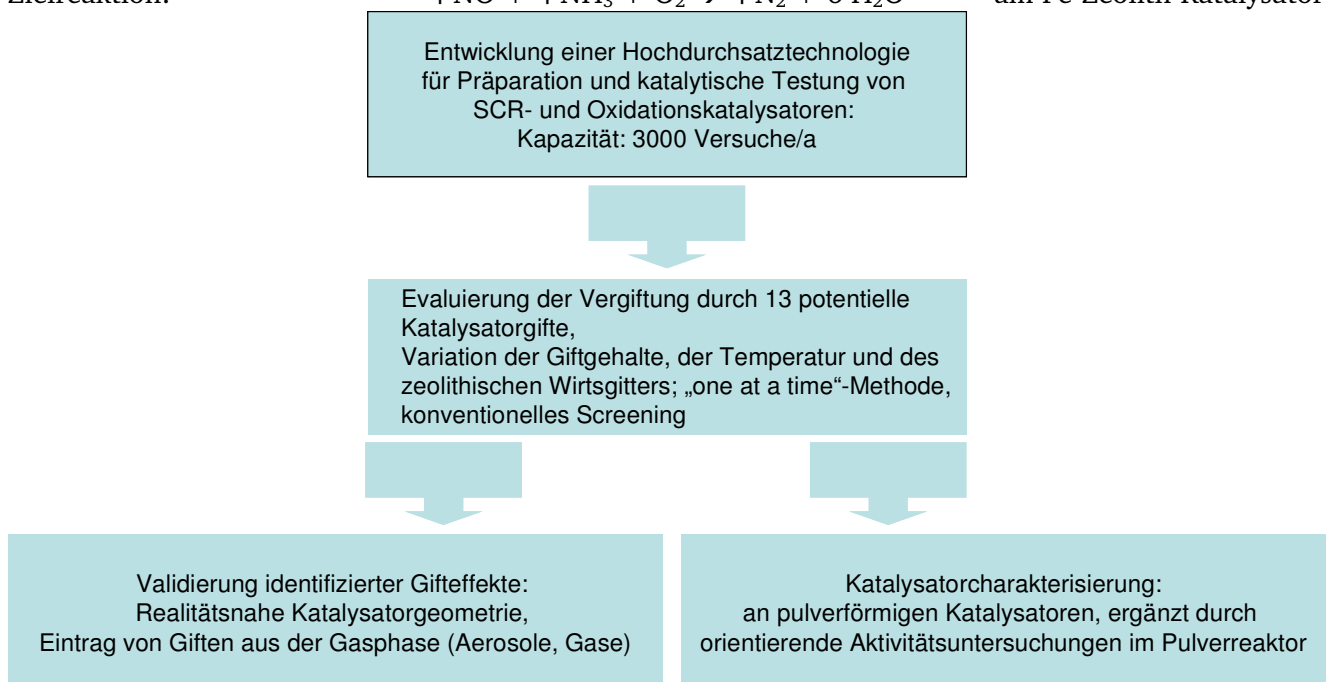


Abbildung 3-1: Lösungsweg zur Evaluierung der chemischen Deaktivierung von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren.

Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Zielstellung von Katalysatorcharakterisierungen im Rahmen dieser auf Hochdurchsatzexperimente gerichteten Arbeit nicht die detaillierte Klärung von Wirkmechanismen der Gifte ist. Vielmehr sollen sie zur Einordnung und Bewertung der Resultate dienen, die bei Anwendung der Hochdurchsatztechnologie auf ein derartiges, mikroporöses Material erzielt werden können.

4. Experimenteller Teil

4.1. Reaktorgeometrien

4.1.1. Monolithkörper für Hochdurchsatzuntersuchungen

Zur Erzeugung von Katalysatorbibliotheken wurden in dieser Arbeit monolithische Wabenkörper mit einer Zelldichte von 72 cpsi (Kanäle pro Quadratinch, Kantenlänge eines Kanals: 2.5 mm) eingesetzt. Das Grundkonzept des entwickelten Hochdurchsatzverfahrens ist die Nutzung einzelner Kanäle derartiger keramischer Monolithe als individuelle Strömungsreaktoren [35]. Die hierzu verwendeten Substrate waren Wabenkörper mit einer Zelldichte von 72 cpsi aus Cordierit 410 (s. Abb. 4-1). Aufgrund der Materialauswahl ist die Gas- und Flüssigkeitsdichtigkeit der Kanalwände sichergestellt. Diese wird durch eine Hochtemperaturbehandlung seitens des Herstellers (Inocermic) erreicht und die Substrate wurden mit entsprechender Spezifikation erworben.

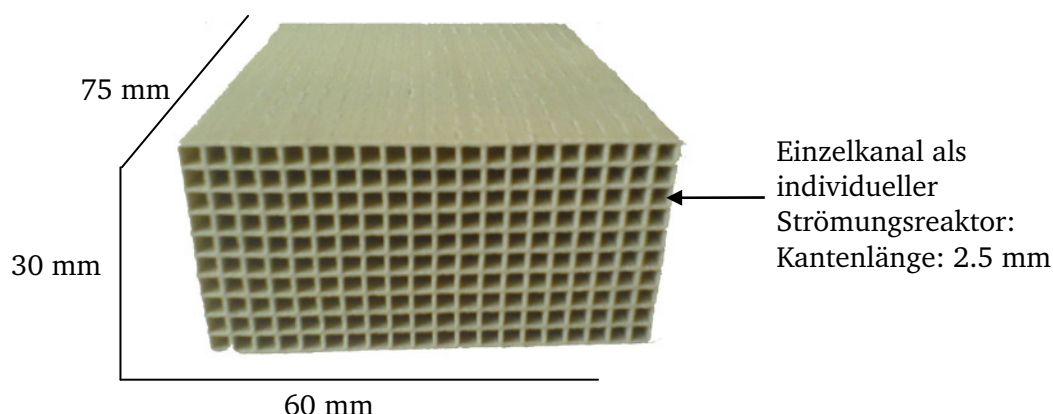


Abbildung 4-1: Geometrie eines „Multichannelreaktors“ als Katalysatorbibliothek für Hochdurchsatzuntersuchungen, Monolith mit Gas- und Flüssigkeitsdichten Wänden und einer Zelldichte von 72 cpsi.

Die Wände der Einzelkanäle wurden uniform mit einem katalytischen Washcoat beschichtet und konnten mit einem unten im Text beschriebenen Verfahren individuell mit Additiven modifiziert werden. Für Aktivitätsuntersuchungen wurde dann eine Sonde für Gasdosierung und -entnahme innerhalb eines Einzelkanals platziert.

Tabelle 4-1: Spezifikationen von als Parallelreaktoren in Hochdurchsatzuntersuchungen genutzten Wabenkörpern

Hersteller	Inocermic
Material	Cordierit 410, gas- und flüssigkeitsdicht
Dimensionen	60 mm * 30 mm * 75 mm (L*W*H)
Einzelkanäle	200 (genutzt für Aktivitätsuntersuchungen: 128)
Kanaldimension	2.5 mm* 2.5 mm (72 cpsi)
Reaktorvolumen*	≈ 0.27 ml

* zur Aktivitätsuntersuchung genutztes Teilvolumen eines Einzelkanals

Ein als „Multichannelreaktor“ genutzter Wabenkörper wie in Abbildung 4-1 gezeigt hat Abmessungen von 60·30·75 mm (L W H). Entsprechend der Zelldichte von 72 cpsi besteht der Wabenkörper somit aus 10·20 Einzelkanälen. Von diesen 200 Strömungsreaktoren wurde jedoch nur eine Matrix von 16·8, also 128 Einzelkanälen entsprechend Abbildung 4-2 für Aktivitätsuntersuchungen genutzt, um Randeffekte (Temperaturverteilung) zu minimieren.

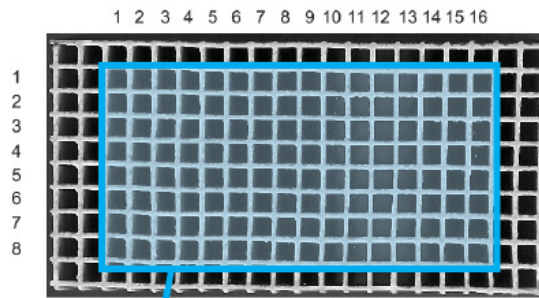


Abbildung 4-2: Für Aktivitätsuntersuchungen genutzte Einzelkanäle eines „Multichannelreaktors“.

4.1.2. Monolithkörper für Untersuchungen in anwendungsnahe Maßstab („Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen)

Der „Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen erfolgte durch Untersuchungen an monolithischen Fe-Zeolith-Katalysatoren. Es wurde durch ein unten beschriebenes Verfahren eine Beschichtung mit Aktivmaterial so erzeugt, dass Katalysatorspezifikationen eines zukünftigen Serienkatalysators möglichst abgebildet werden. Als keramische, monolithische Substrate kamen dabei Wabenkörper aus der Serienfertigung von Corning zum Einsatz. Diese wiesen eine Zelldichte von 400 cpsi (Kantenlänge eines Einzelkanals: ≈ 0.9 mm) und ein Gesamtvolumen von 2 Litern auf. Für katalytische Untersuchungen wurden nach erfolgter Beschichtung aus derartigen Katalysatoren quaderförmige Segmente ($10 \cdot 10 \cdot 150$ mm; $7 \cdot 7$ Kanäle) ausgeschnitten. Das Reaktorvolumen betrug somit 15 ml. Unter Anwendung unterschiedlicher Verfahren zum Einbringen eines Additivs in den katalytischen Washcoats wurde an derartigen Substraten jeweils ein in Hochdurchsatzuntersuchungen identifizierter Effekt bzw. die Wirkung eines bestimmten Gifts überprüft. Das Verhältnis des Reaktorvolumens bei diesen Experimenten zu dem Reaktionsvolumen in Hochdurchsatzuntersuchungen lag bei ca. 56.

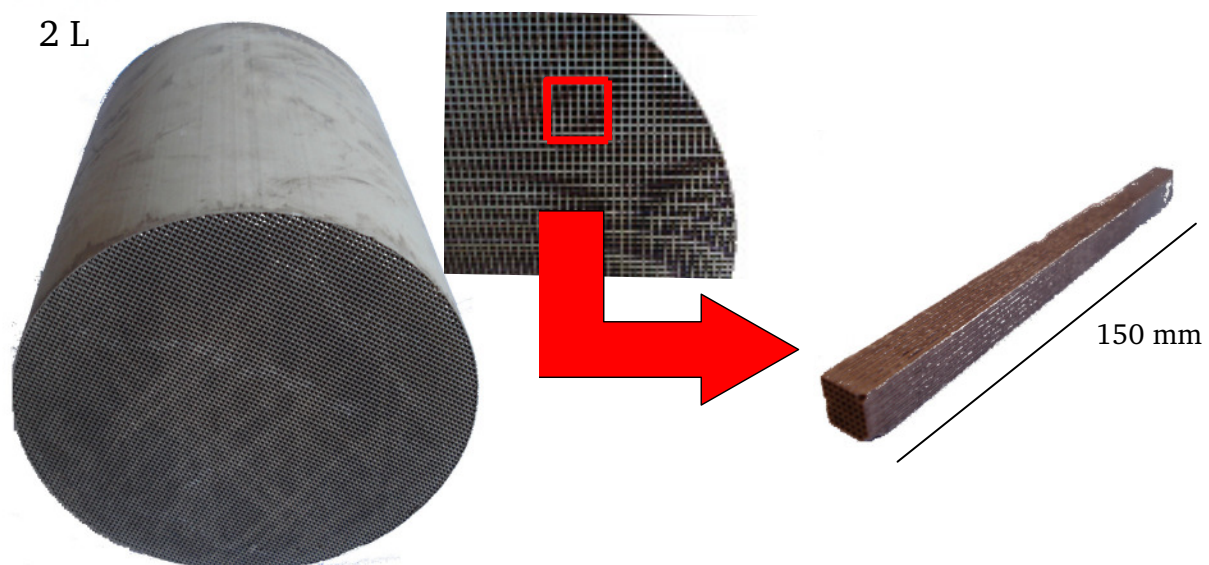


Abbildung 4-3: keramische Wabenkörper (400 cpsi) wie geliefert und deren Teilung in quaderförmige Probenkörper ($L=150$ mm, $7 \cdot 7$ Kanäle, $d_c \approx 1.1$ mm) für Beschichtung mit Fe-Zeolithen für den „Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen.

4.2. Katalysatoren

Fe-Zeolithe wurden von der Südchemie AG als Pulver gestellt. Die Präparation bzw. Beschichtung keramischer, monolithischer Substrate wurde im Rahmen dieser Arbeit selbst durchgeführt. In

Hochdurchsatzuntersuchungen wurden Fe-Zeolithe auf Basis zweier unterschiedlicher zeolithischer Wirtskörper eingesetzt, nämlich Fe-MFI (ZSM-5) und Fe-BEA (Beta). Der Eisengehalt lag bei allen Zeolithpulvern bei 5.5 Ma. % Fe_2O_3 , das Si / Al-Verhältnis bei 25 ± 2 . Die Austauschmethode, mit der Eisen seitens des Herstellers in das zeolithische Wirtsgitter eingetauscht wurde, ist nicht bekannt; in der industriellen Fertigung wird meist der Festkörper-Ionenaustausch genutzt.

Da die Fertigung von sehr gleichmäßigen, mechanisch hoch stabilen Beschichtungen, wie für Hochdurchsatzuntersuchungen in der Geometrie des Multichannelreaktors benötigt, eine präparative Herausforderung darstellt, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der Präparation derartiger Substrate im Zuge der andauernden Optimierung der Beschichtungsmethodik variierende Fe-Zeolithgehalte zwischen 35 bis 50 g pro Liter (40-60 mg pro Kanal) eingestellt.

In monolithische SCR-Katalysatoren für Untersuchungen in anwendungsnäherem Maßstab wurde nach Rücksprache mit Katalysatoranwendern ein Zeolithgehalt von 90 g/L eingestellt. Physikalisch-chemische Katalysatorcharakterisierungen wurden an pulverförmigen Katalysatoren durchgeführt.

4.3. Beschichtung von keramischen Wabenkörpern mit Fe-Zeolithen

Mit einem Fe-Zeolith-Washcoat zu beschichtende keramische Wabenkörper wurden vor der eigentlichen Beschichtung mit Salpetersäure (2N) und Aceton gereinigt und bei 120 °C (12 h) getrocknet. Die folgende Synthesevorschrift zur Erstellung gleichförmiger Coatings baut auf einem von Nijhuis et al. vorgeschlagenen Präparationsweg auf [176].

Für die Beschichtung eines „Multichannelreaktors“ (Zelldichte: 72 cpsi) für Hochdurchsatzuntersuchungen wurde zur Herstellung einer stabilen Suspension eines BEA-Zeolithen ein Gemisch von Methanol und Wasser 1:1 mit 40 – 45 Gewichtsprozent Eisenzeolith versetzt. Beschichtungen mit MFI-Zeolithen wurden, nach Rücksprache mit Katalysatorherstellern, aus rein wässrigen Suspensionen durchgeführt. Tensid (Teepol, Alkylsulfonate, 2 wt % in Bezug auf die Zeolithmenge) und Binder (Ludox AS – 30, kolloidales SiO_2 , 30 % in Wasser, 2 wt % SiO_2 in Bezug auf die Zeolithmenge) wurden zugesetzt. Die Partikelgrößen in der Suspension wurden durch Verwendung eines Dispergiergeräts (Ultra Turrax – 25, 17500 rpm, 15 min) auf einen Wert von ca. 10 μm eingestellt (tatsächlich erreichte Partikelgrößenverteilung nicht untersucht, diese laut Spezifikation des Geräts). Der Monolith wird eine Minute lang in die Suspension eingetaucht, dann mit Druckluft durchgeblasen (10 L/min) und unter Rotation um seine horizontale Achse (20 rpm) 30 Minuten an der Luft getrocknet.

Nach Trocknung bei 150 °C (12 h) an Luft kann ein erneuter Beschichtungsgang unternommen werden oder der Monolith wird bei 550 °C an Luft kalziniert (12h, Heizrate ca. 2 K/Minute).

Für die Beschichtung von monolithischen Wabenkörpern mit einer Zelldichte von 400 cpsi, wie sie für den „Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen verwendet wurden, wird im Prinzip ebenso verfahren.

Es wurde hier allerdings mit Suspensionen mit einem Zeolithanteil von 30 Massenprozent gearbeitet, um diese in den engen Kanälen fließfähig zu halten. Weiterhin wurde kein Tensid eingesetzt, da die Gleichmäßigkeit der Beschichtung hier weniger essentiell war als im Fall von Hochdurchsatzuntersuchungen. Letztere erfordern gleiche katalytische Aktivität in jedem Einzelkanal vor einer Modifikation individueller Kanäle. Weiterhin konnte so ein möglicher Eintrag geringer Mengen Kohlenstoff verhindert werden kann.

4.4. Katalysatorvergiftung – Angewendete Methoden für die Belastung eines katalytischen Washcoats mit anorganischen Additiven oder Giften

4.4.1. Vorläuferverbindungen für Katalysatorgifte

Als Vorläuferverbindungen für Katalysatorgifte wurden gut wasserlösliche anorganische Salze mit Gegenionen, die auch im Abgas unter SCR-Bedingungen vorliegen können, namentlich Ammoniumsalze und Nitrate, gewählt.

Von der Verwendung kohlenstoffhaltiger Vorläuferverbindungen wie Acetaten oder Acetylacetonaten wurde, außer für vergleichende Untersuchungen, abgesehen, um die Effekte anorganischer Gifte nicht durch Coking in Folge von Kohlenstoffablagerungen zu überlagern.

Im Rahmen dieser Studie untersuchte Katalysatorgifte, die genutzten Vorläuferverbindungen sowie die Herkunft und Reinheit der genutzten Reagenzien sind in der folgenden Tabelle 4-2 gelistet.

Tabelle 4-2: Genutzte Vorläuferverbindungen und Spezifikationen

Gift	Vorläuferverbindung	Spezifikationen
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, Puratronic, 99.999 %
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, 99.98 %
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Alfa Aesar, Reagent grade, 99.9 %
Cl	NH_4Cl	Alfa Aesar, 99.99 %
Cr	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	Alfa Aesar, Reagent grade, 99.9 %
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, Puratronic, 99.998 %
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, 99.999 %
K	KNO_3	Aldrich, ReagentPlus, 99.99 %
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar, 99.97 %
Na	NaNO_3	Merck, Suprapur, 99.99 %
P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Aldrich, ReagentPlus, 99.99 %
S	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Aldrich, ReagentPlus, 99.98 %
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, Puratronic, 99.998 %

4.4.2. Präparation von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen

Der uniforme, katalytische Washcoat eines „Multichannelreaktors“ wurde mit Hilfe eines Pipettierroboters (Tecan Miniprep 60) in jedem einzelnen Kanal des Monolithen unter Anwendung einer automatisierten „Pseudo-Incipient-Wetness“ Prozedur individuell mit potentiellen Katalysatorgiften modifiziert. Die Prozedur ermöglicht eine genaue Einstellung gewünschter Beladungen bzw. Katalysatorzusammensetzungen im Einzelkanal des „Multichannelreaktors“; eine detaillierte Validierung des Verfahrens wurde von Lucas [35] und Raif [177] durchgeführt.

Die dabei genutzte Pipettierrobotik (Tecan Miniprep 60, Abb. 4-4) erlaubt die Aufnahme und Dosierung von Flüssigkeitsmengen bis zu 1 ml in einer räumlichen Genauigkeit von $\pm 0.1 \text{ mm}$. Sie verwendet Schlauchverbindungen aus Polytetrafluorethylen und eine inerte Pipettierkapillare aus Titan mit einem Außendurchmesser von 0.95 mm.



Abbildung 4-4: Pipettierroboter Tecan Miniprep 60.

Der Washcoat wurde kanalweise mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen durchtränkt, die die Vorläuferverbindungen für die zu untersuchenden Gifte in einer aus der bekannten Wasseraufnahmefähigkeit des jeweiligen Aktivmaterials resultierenden Konzentration enthielten.

Hierzu wurden im ersten Schritt der Präparation wässrige Lösungen eines oder mehrerer Vorläuferverbindungen für Katalysatorgifte vorgelegt. Deren Konzentration $c_{\text{Sol,HT}}$ berechnete sich aus der Wasseraufnahmekapazität WA des Washcoats, aus dem Metall- bzw. dem Additivgehalt der jeweiligen Vorläuferverbindung $X_{\text{Prec.}}$ und der gewünschten Beladung eines Einzelkanals nach Beziehung 4.1. Wasseraufnahmekapazitäten untersuchter Katalysatortypen sind in Tabelle 4.3 gegeben.

$$X_{\text{Kat.}} [\text{g Gift} / \text{g Kat.}] = \text{WA} [\text{ml/g}] \cdot c_{\text{Sol,HT}} [\text{g/ml}] \cdot X_{\text{Prec.}} [\text{g} / \text{g}] \quad (4.1)$$

Manuell vorgelegt wurden dabei lediglich wässrige Lösungen aller Vorläuferverbindungen für jeweils ein Additiv in einer Maximalkonzentration. Bis zu 128 individuelle Lösungen der Vorläuferverbindungen (je nach Zahl der über eine Katalysatorbibliothek erwünschten Wiederholungsmessungen) wurden aus diesen durch automatisierte Mischung und Verdünnung in einer Mikrotiterplatte (Deep-Well-Platten 1,1 ml PP, VWR-International) unter Nutzung des Pipettierroboters erstellt.

Nach diesem ersten Abschnitt der Präparation wurde die vollständige Durchmischung erzeugter Lösungen der Vorläuferverbindungen durch Halten der Mikrotiterplatte auf einer Schüttelplatte (1 h) sichergestellt.

Tabelle 4-3 Wasseraufnahmekapazitäten genutzter Katalysatorpulver

Katalysatortyp	Wasseraufnahmekapazität des Katalysatorpulvers (ml/g)
Fe-BEA	0.8
Fe-MFI	0.75

Im zweiten Schritt des Präparationsverfahrens erfolgte die Sättigung bzw. die Tränkung des Washcoats eines Einzelkanals des „Multichannelreaktors“ mit der hierfür vorgemischten Lösung der Vorläuferverbindung. Das bereits uniform mit dem Aktivmaterial beschichtete monolithische Substrat wurde in einen metallischen Halterahmen eingesetzt, der die untere Seite gegen ein dichtendes Material (Kalrez, Degussa; unterlegt mit handelsüblicher Knetmasse) presste (Abb. 4.5 A).

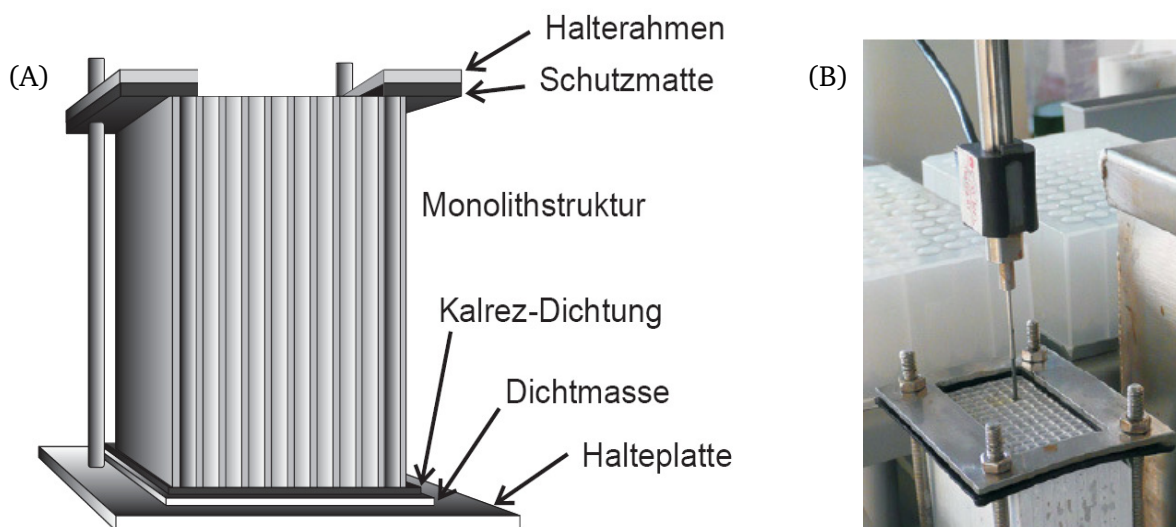


Abbildung 4-5: (A): Halterung und Abdichtung des monolithischen Substrats („Multichannelreaktor“).
(B): Pipettierkapillare während der Dosierung wässriger Precursorlösung in einen Einzelkanal .

Im Rahmen der Aufgabe der Precursorlösung auf den katalytischen Washcoat eines Einzelkanals fährt die Pipettierkapillare vollständig in den Kanal ein (Abstand zur Abdichtung: $\approx 1\text{ mm}$). Es folgt das Dosieren der Precursorlösung (Zeitfenster: $\approx 3\text{ s}$), das Heben der Kapillare (2 s), eine Wartezeit von 2 Sekunden, das erneute Absenken der Pipettierkapillare (2 s) und das Abpumpen der Lösung aus dem Kanal ($\approx 6\text{ s}$, vgl. Abb. 4-6). Es ergibt sich eine Gesamtverweildauer der wässrigen Precursorlösung am katalytischen Washcoat von $10 \pm 1\text{ Sekunden}$.

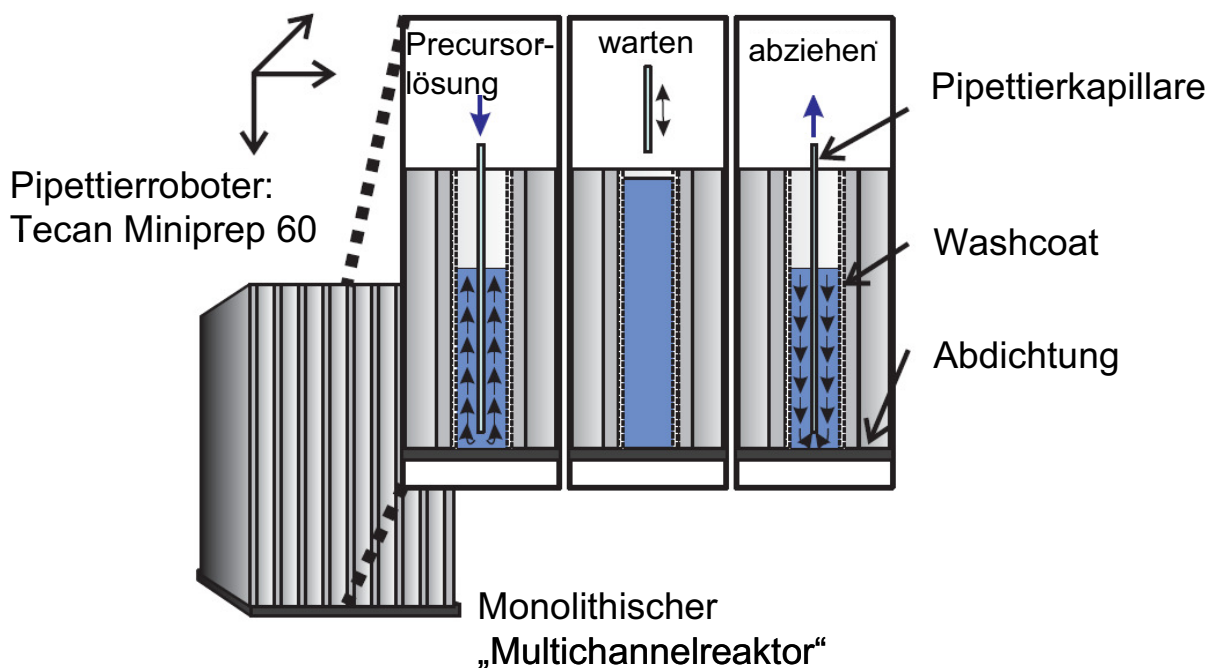


Abbildung 4-6: Sequenz der automatisierten Sättigung eines katalytischen Washcoats mit einer wässrigen Precursorlösung im Rahmen der „Pseudo-Incipient-Wetness“-Methode zur Erzeugung von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen [36].

Die relativ kurze Verweildauer einer wässrigen Precursorlösung am katalytischen Washcoat des „Multichannelreaktors“ reicht nach Validierungsuntersuchungen von Lucas [35] und Raif [177] aus, um das Aktivmaterial entsprechend dessen Wasseraufnahmekapazität vollständig zu sättigen, so dass die gewünschten Katalysatorzusammensetzungen erhalten werden. Gleichzeitig wird das Risiko eines partiellen Austrags von Aktivkomponenten oder einer Anreicherung eines Additivs an der Washcoatoberfläche minimiert.

Bei der Belegung von Einzelkanälen mit nur je einem Additiv war ein Präparationsgang ausreichend. Sollten Kanäle jedoch mit Giftkombinationen belegt werden, so waren bis zu drei Präparationsgänge notwendig, um ein Ausfällen fester Verbindungen in Gemischen wässriger Precursorlösungen zu vermeiden. Zwischen einzelnen Präparationsgängen wurde das Substrat dann jeweils wie oben beschrieben thermisch nachbehandelt (550 °C, 24 h, Luft), um die Wechselwirkung der bereits aufgetragenen Gifte mit dem Substrat zu erhöhen bzw. wasserlösliche Verbindungen in weitgehend unlösliche zu überführen. Mehrkomponentensysteme wurden nach den folgenden drei Präparationsgängen präpariert:

Präparation 1-aufgetragene Gifte: K, Na, Ca, Mg, Zn, Mo, Cu, Fe, Al, Ce, Cr

Präparation 2-aufgetragene Gifte: Sulfat, Phosphat, Chlorid

Präparation 3-aufgetragene Gifte: Borat

4.4.3. Vergiftung monolithischer Katalysatoren (15 cm³) durch Imprägnierung

Monolithische Katalysatoren (400 cpsi, quaderförmige Segmente 150*10*10 mm) wurden im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen zu Vergleichszwecken mittels nasschemischer Imprägnierung nach folgender Prozedur vergiftet: 100 ml einer wässrigen Precursorlösung mit einer aus der Wasseraufnahmekapazität des jeweiligen Aktivmaterials errechneten Konzentration (vgl. Pkt. 4.3.2) wurden in einem zylinderförmigen Glasgefäß (Messzylinder) im Ultraschallbad (zwecks des Austreibens von Luft aus dem Porensystem des Katalysators) vorgelegt. Der monolithische Abgaskatalysator wurde nur für eine kurze Zeitdauer von 10 s in die Lösung getaucht, um ein mögliches Auswaschen von Aktivkomponenten zu verhindern und möglichst Konsistenz zu dem zur Präparation von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen genutzten „Pseudo-Incipient-Wetness-Verfahren“ herzustellen. Die thermische Nachbehandlung modifizierter Katalysatoren erfolgte bei 550 °C unter Luftatmosphäre für eine Dauer von 24 h. Die Prozedur resultierte zuverlässig im Einstellen gewünschter Giftgehalte. Das Verfahren wurde insbesondere dann angewendet, wenn im folgenden Punkt beschriebene Gasphasenalterungen nicht möglich (z.B. Dosieren von Salzlösungen) oder nicht erfolgreich (z. B. zu niedrige Adhäsion) waren.

4.4.4. Vergiftung monolithischer Katalysatoren (15 cm³) durch Durchsatz von anorganischen Aerosolen und Gasen

Für die Vergiftung von monolithischen Diesel-Abgaskatalysatoren aus der Gasphase (im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen), also durch Durchströmung von anorganischen Aerosolen oder gasförmigen Verbindungen, wurde von Klimczak [147] ein 3-fach parallelisierter Sprühtrockner entwickelt. Diese Vergiftungsprozedur soll die Vergiftung eines realen Abgaskatalysators unter Betriebsbedingungen bzw. Volllast abbilden, während nasschemische Methoden durch Benetzungsvorgänge während des Kaltstarts und aufgrund von Wasserkondensation am Nachbehandlungssystem bei Abkühlungsvorgängen ebenso gerechtfertigt sind.

Ein Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4-7 gezeigt.

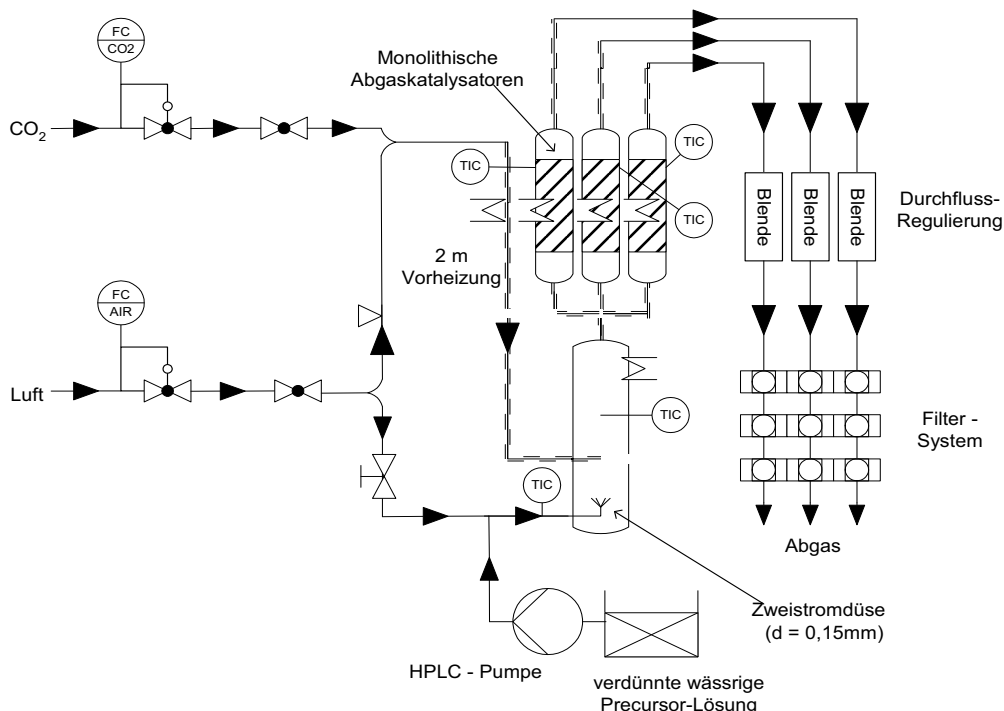


Abbildung 4-7 : Prinzipschema der parallelisierten Katalysatorvergiftung durch Aerosole und Gase.

Die Erzeugung des Aerosols erfolgte durch das Eindüsen einer wässrigen Precursorlösung in einen Verdampfungsraum bei einer Temperatur von 500 °C. Es kam eine Zweistromdüse zum Einsatz ($d=0.15$ mm, Luftdurchsatz: 12 L/min). Die in einem derartigen System erzeugten Tröpfchengrößen liegen im Bereich von 10^2 μm [147]. Die mittlere Verweilzeit des gesamten Luftstroms im Verdampfungsraum (nach Volumen / Gesamtvolumenstrom) lag bei ca. 2 Sekunden, die Verdampfung von Wassertropfen im genannten Maßstab geschieht auf einer Zeitskala im Millisekunden-Bereich [147]. Alle Vergiftungen wurden entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h^{-1} in Bezug auf das Volumen der genutzten Wabenkörper bei einem Trägergasdurchsatz von 36 L/min durchgeführt. Dieser wurde vor der Apparatur im Verhältnis 1:2 geteilt, der kleinere Teil diente unbeheizt als Trägergas für das Einsprühen der verdünnten Lösung des Katalysatorgifts, der größere Teil wurde auf einer Strecke von 2 m auf eine Temperatur von 500 °C aufgeheizt und über vier konzentrisch angeordnete Zuleitungen direkt in die Verdampfungskammer eingeleitet.

Das Aerosol wurde nach der Verdampfung geteilt und über drei Katalysatorsegmente geleitet. Der Gasdurchfluss durch die drei Kanäle wurde durch Blenden reguliert. Die Apparatur verfügt insgesamt über fünf Heizungssysteme, neben der Vorheizung des Trägergases werden die drei Reaktorsegmente und die Verdampfungskammer jeweils separat beheizt. Vergiftungen wurden typischerweise bei Temperaturen von 550 °C (an den Katalysatorsegmenten) durchgeführt. Die Dauer einer Alterung lag bei 50 h und die Gasgeschwindigkeit betrug 50000 h^{-1} . Das Trägergas bestand aus Luft, 5 Vol. % H_2O und wahlweise CO_2 . Für weitere technische Details, den „Proof of Principle“ und vertiefte Betrachtung der Methode wird an dieser Stelle auf die Arbeit von M. Klimczak [147] verwiesen.

4.5. Vergiftung von Fe-Zeolith-Pulvern durch „Incipient-Wetness“

Da sich die Charakterisierung von Verbundmaterial Katalysator-Cordierit mit Standardmethoden oftmals als schwierig bzw. fehlerbehaftet erwies (z.B. durch Überlagerung von XRD-Reflexen durch die Reflexe des kristallinen keramischen Substrats), wurden pulverförmige Fe-Zeolith-Katalysatoren zwecks NH_3 -TPD-Untersuchungen und anderer Charakterisierungen durch eine „Incipient-Wetness“-

Methode vergiftet. Ihre Aktivität wurde, wie im folgenden Abschnitt geschildert, mittels einer simplifizierten Messmethode auf Konsistenz mit Hochdurchsatzuntersuchungen untersucht.

Entsprechend der gemessenen Wasseraufnahme der Katalysatoren wurden die Pulverproben mit einer wässrigen Precursorlösung der Gifte gesättigt, deren Konzentration der gewünschten Katalysatorbeladung entsprach. Die Precursorlösung wurde auf das vorgelegte, ständig durchmischte Katalysatorpulver mit einer Eppendorfpipette aufgetropft. Die Pulver wurden nach der Vergiftung 24 h an Luft getrocknet und dann in einem Quarztiegel 24 h unter Luft bei 550°C im Ofen kalziniert.

4.6. Aktivitätsuntersuchungen

4.6.1. Aktivitätsuntersuchungen in Hochdurchsatzgeometrie

Auf technische Details bzw. Detaillösungen im Zuge der Entwicklung des „Multichannelreaktors“ für Dieseloxydations- und Reduktionskatalysatoren“ wird unten im Text (Ergebnisteil) näher eingegangen. Es erfolgt an dieser Stelle nur eine grobe Beschreibung eines Hochdurchsatzexperiments und der damit verbundenen Technologie sowie der Parameter und Bedingungen, wobei das grundlegende Funktionsprinzip der Hochdurchsatzanlage dem einer im Arbeitskreis Claus bereits existierenden Hochdurchsatzanlage für das Screening von Oxidationskatalysatoren entspricht.

Das Prinzipschema des Messstands ist unten stehend (Abbildung 4-8) gezeigt. Genutzte Beziehungen für die Berechnung primärer Zielgrößen (Ausbeute, Umsätze, Selektivität) sind in Anhang (Pkt. 7.2, S. 97) gegeben.

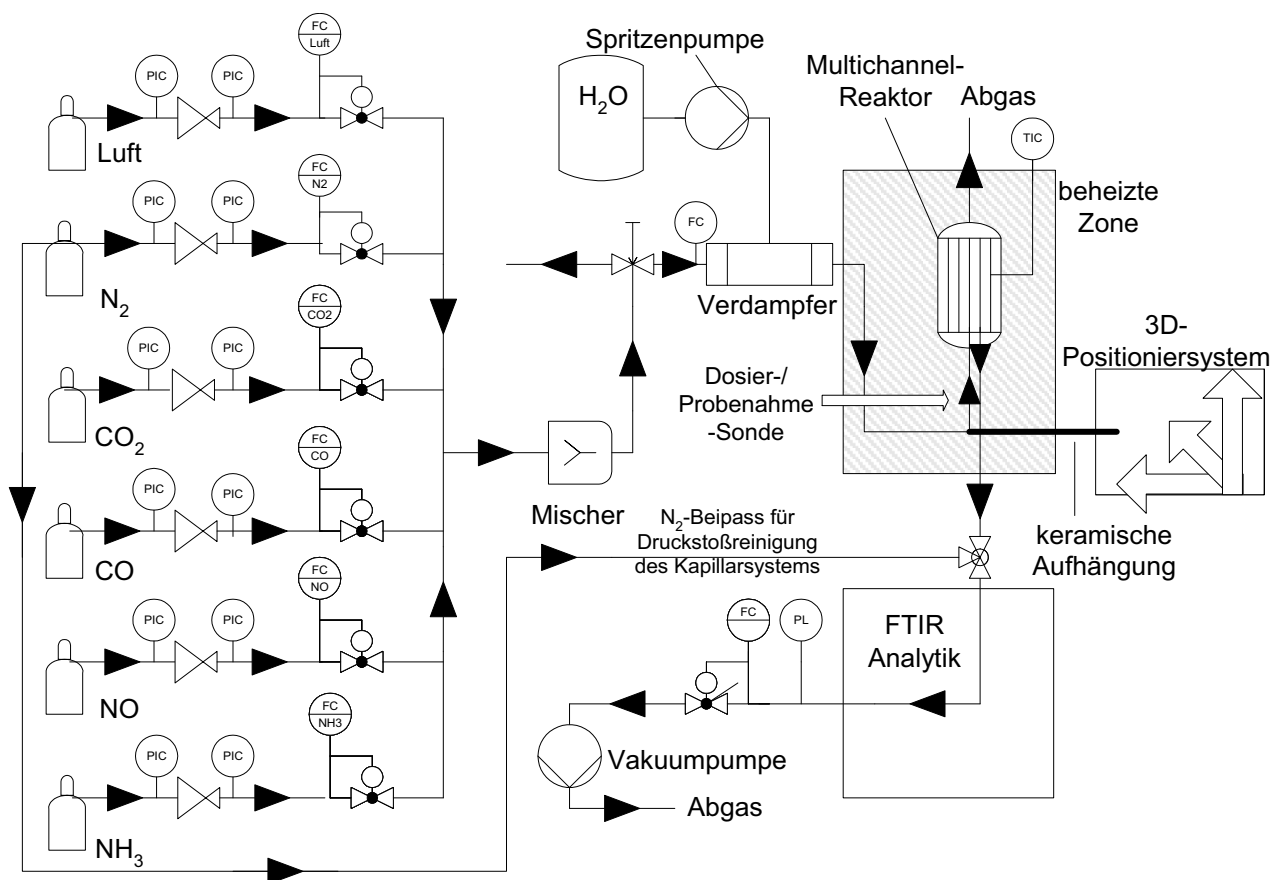


Abbildung 4-8: Prinzipschema der Hochdurchsatzanlage.

Den apparativen Kern der Hochdurchsatzapparatur bildet ein XYZ-Positioniersystem, welches eine keramische Aufhängung für ein Dosier- und Probenahmesystem mit einer Genauigkeit von 0,05 mm in X-, Y-, und Z-Richtung durch die beheizte Zone der Apparatur bewegt. Dieses platziert eine Sonde zur Gasdosierung und Probenahme unter Messbedingungen innerhalb eines Einzelkanals des monolithischen Wabenkörpers der bereits geschilderten Geometrie (vgl. Pkt. 4.1).

Das Dosier- und Probenahmesystem, das in einem einzelnen Kanal des monolithischen Wabenkörpers positioniert wird, besteht aus einer doppelwandigen Kapillare (Quelle: Acufirm), wobei der Eintrittsstrom durch einen konzentrischen Ringspalt zudosiert und in einer definierten Höhe ($H=45$ mm) zu einem Teil wieder zur Analytik hin abgezogen wird. Für genauere Spezifikationen in Bezug auf dieses System wird auf den Ergebnisteil dieser Arbeit (Pkt. 5.1) verwiesen. Die Gasdosierung erfolgt in einer Kanaltiefe von 2 mm, der untersuchte Kanal wird mit einer Graphitdichtung abgeschlossen.

Die Dauer der katalytischen Testung eines Einzelkanals, d.h. die reine Verweildauer der Gasdosierungs- und Probenahmesonde im Einzelkanal des Multichannelreaktors, beträgt 8 Minuten. Die quasi simultane, vollautomatisierte Untersuchung der 128 belegten Kanäle einer Katalysatorbibliothek entspricht somit einem Zeitaufwand von ca. 18 Stunden. Die relativ lange Testdauer eines Einzelkanals ist unumgänglich, da die Einstellung eines stationären Zustands des Systems durch Speicherphänomene verzögert wird. Eine deutlich längere Testdauer eines Einzelkanals zwecks erhöhter Genauigkeit ist aus Zeitgründen ungünstig.

Die Dosierung der Testgase erfolgt durch thermische Massendurchflussregler der Firma Bronckhorst (Typ EL-Flow Serie F). Dosierbare Gaskomponenten sind Stickstoffmonoxid (max. 15 ml/min), Ammoniak (max. 20 ml/min), Kohlenmonoxid (max. 150 ml/min), Kohlendioxid (max. 2 l/min), Luft (max. 10 l/min), Stickstoff (max. 12 l/min) und Wasser, wobei Letzteres, aufgrund des geringen Gegendrucks, durch eine Spritzenpumpe (Fa. KDscientific, KDS210 3-5000 ml_{aq}/h) in einen Kapillarverdampfer (Eigenentwicklung) gefördert wird. Der Kapillarverdampfer wird unabhängig von der Messapparatur beheizt und je nach Flüssigkeitsdurchsatz bzw. den eingestellten Gasraumgeschwindigkeiten bei Temperaturen zwischen 140 und 180 °C betrieben. Eine Optimierung der Verdampfertemperatur ist vor jeder Hochdurchsatzuntersuchung durchzuführen.

Bezogen auf das genutzte Volumen eines Einzelkanals des „Multichannelreaktors“ sind Gasgeschwindigkeiten von 1000 – 200000 h⁻¹ einstellbar. Wenn im Text nicht anders spezifiziert, besteht das simulierte Abgasgemisch bei Untersuchungen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, aus 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂ und Stickstoff, im Fall der Testung von SCR-Katalysatoren zusätzlich 1000 vppm NH₃ ($\alpha=1$). Die Mischstrecke für die genannten Komponenten des Reaktionsgases beträgt ca. 2 m. Das Rohrleitungssystem zur Ableitung der Reaktionsgase wird auf ganzer Länge auf 180 °C beheizt.

Die Analytik der Reaktionsgase erfolgt online durch quantitative Schwingungsspektroskopie mit einem FTIR-Spektrometer des Typs „Nicolet Antaris IGS“ der Firma *Thermo Scientific*. Näheres zu Gerätedaten, Kalibration und Validierung ist Abschnitt 4.6.4 zu entnehmen.

Der Durchsatz der Reaktionsgase durch die Gasmesszelle wird durch eine Vakuumpumpe erreicht. Diese saugt die Reaktionsgase durch das zur Probenahme bestimmte Kapillarsystem der im Einzelkanal positionierten Sonde in die FTIR-Analytik. Zwischengeschaltet sind ein Massendurchflussregler und ein Drucksensor direkt hinter der Gasmesszelle. Der zwischen der FTIR-Analytik und der Vakuumpumpe angeordnete Massendurchflussregler gestattet den Durchsatz definierter Gasmengen durch das Analysegerät. Der Gasdurchfluss durch die Analytik liegt bei ca. 90 % des dosierten Eintrittsstroms in den Einzelkanal.

Der Reaktor besteht aus drei Teilsegmenten. Das mit der Vergiftungsapparatur modular austauschbare Reaktorsegment wird dabei mit dem Mischungs-/Vorheizsegment (Segment 1) und dem nachgeschalteten Teil der Apparatur zur Ableitung der Reaktionsgase verschraubt. Segment 1 zur Zuleitung und Vorheizung der Reaktionsgase hat eine Länge von 500 mm und wird separat beheizt (Heizzone 1). Die Eintrittsströme von Stickstoff und Luft werden zudem auf einer Heizstrecke von ca. 1.5 m vorgeheizt. Zur Vermeidung von Blindumsätzen in Folge der Oxidation von Ammoniak zu N_2 und NO_x wird dieser erst 80 mm vor dem Eintritt in den monolithischen Abgaskatalysator zudosiert. Die vollständige Durchmischung des Reaktionsgemischs vor dem Reaktor (verifiziert mit Massenspektrometrie über den Reaktorquerschnitt) wird dabei durch einen Strömungsbrecher sichergestellt, der am Eintritt des Ammoniakstroms zusätzliche Turbulenz bewirkt. Der Austrittsstrom wird hinter dem Reaktor durch eine Verengung des Leitungssystems zusätzlich durchmischt, dann definiert geteilt und mit möglichst hoher Kapillargeschwindigkeit der FTIR-Analytik zugeführt (Eintrittsstrom in die Analytik: 500 ml/min). Das Leitungssystem zur Verbindung mit dem FTIR-Spektrometer wird dabei auf 200 °C beheizt.

Die Messprozedur besteht aus der Untersuchung der NO_x -Reduktionsaktivität bei 4 Temperaturen (200 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C) im Stationärbetrieb.

Nach dem Prinzip der α -Titration werden bei Untersuchung von NH_3 -SCR-Katalysatoren bei jeder Messtemperatur jeweils 6 verschiedene Feedverhältnisse eingestellt ($\alpha = NH_3/NO = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1; 1.2$). Aus einer Auftragung der Aktivität gegen den gemessenen Ammoniakdurchbruch bei jeweils unterschiedlichen Feedverhältnissen kann dann auf die Katalysatoraktivität bei anderen Werten des Ammoniakdurchbruchs geschlossen werden¹. Eine Messung der Katalysatoraktivität unter näherungsweise isothermen Bedingungen wird durch die Steuerung der Messprozedur durch Thermoelemente erreicht, die sich 1 cm vor bzw. 1 cm hinter dem monolithischen Wabenkörper befinden.

Die Aufnahme von Messpunkten erfolgt erst, nachdem das Kriterium $T_{\text{vor Kat.}} - T_{\text{nach Kat.}} < 1^\circ\text{C}$ für einen Zeitraum von 5 Minuten erfüllt und während des gesamten Messzeitraums nicht verletzt wird. Temperaturgradienten über den Wabenkörper können so als gering angenommen werden. Weiterhin wird die Messung unter stationären Bedingungen durch das Kriterium $\Delta(NO, NH_3, NO_2) / \Delta t < 0.0033$ vppm / s über einen Bewertungszeitraum von 5 Minuten sichergestellt.

Das dosierte synthetische Abgas enthielt neben Ammoniak und Stickstoffmonoxid CO (typisch: 1000 vppm), CO_2 (typisch: 5 Vol. %), H_2O (typisch: 5 Vol. %), O_2 (typisch: 8 Vol. %) und N_2 . Wenn nicht anders bezeichnet erfolgten Aktivitätsuntersuchungen bei einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h^{-1} . Dies entspricht in der gezeigten Messanordnung einem Gesamtgasdurchfluss von 12.5 L / min.

Der Austrittsstrom aus dem Reaktor wird definiert in einem Verhältnis von 1:24 geteilt, der kleinere Gasstrom wird durch die FTIR-Messzelle gesaugt. Die dabei im zuleitenden Rohrsystem auftretenden Druckverluste sind gering und liegen maximal bei 20 mbar.

4.6.3. Aktivitätsuntersuchungen an Pulverkatalysatoren

Aktivitätsmessungen wurden in einem hierzu entwickelten Pulverreaktor aus Quarzglas durchgeführt. Den einfachen Versuchsaufbau zeigt schematisch Abb. 4-10.

Der Reaktor wird durch einen Heizmantel aus Edelstahl beheizt, die Temperatursteuerung und Temperaturkontrolle erfolgt durch zwei Thermoelemente, die in der Katalysatorschüttung positioniert

¹ Die Ammoniakdosierung in schweren Nutzfahrzeugen wird nach den IST-Werten des Ammoniakdurchbruchs, also der Ammoniakkonzentration im Austrittsstrom des SCR-Reaktors, geregelt

wurden. Das synthetische Abgas wird auf einer Strecke von 40 cm auf 200 °C vorgeheizt und auch der Austrittsstrom bis zum Eintritt in das FTIR-Gerät auf dieser Temperatur gehalten.

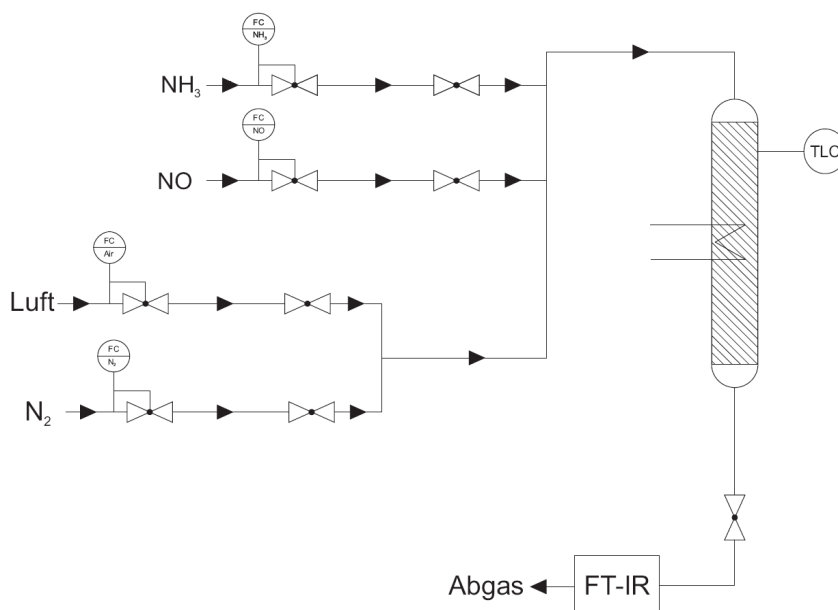


Abbildung 4-10: Pulverreaktor aus Quarzglas für NH₃-TPD-Untersuchungen.

Um die Katalysatorschüttung bzw. die Temperaturverteilung in der Schüttung homogen und den Druckverlust über der Schüttung in einem akzeptablen Bereich zu halten (+ max. 0.15 bar), wurde dem Aktivmaterial jeweils 0.67 g grobkörniges Siliziumcarbid (Quelle: Fa. Heraeus) zugesetzt. Die sehr feine Körnung des verfügbaren Zeolithpulvers gestattete lediglich den Einsatz von 75 mg des Pulvers in diesem Reaktorsystem, da die Druckverluste über der Schüttung sonst zu groß (> 300 mbar) wurden. Die Aktivitätsmessungen an den für NH₃-TPD-Untersuchungen mittels „Incipient-Wetness“ präparierten Fe-Zeolith-Pulverproben erfolgten aus Zeitgründen während des linearisierten Abkühlens der Probe (5 K/Min.) im Anschluss an NH₃-TPD-Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 400 und 150 °C. Oberhalb der Temperatur von 400 °C zeigt der beschriebene Versuchsaufbau Blindumsätze durch Ammoniakoxidation, welche auch durch das Fehlen von Wasser im Feedgasstrom begünstigt werden. Das für Aktivitätsmessungen genutzte Abgasgemisch ist in Tabelle 4-4 aufgezeigt.

Tabelle 4-4: Abgasgemische für Aktivitätsuntersuchungen im Pulverreaktor

Katalysatortyp	Fe-MFI-Zeolith
Katalysatormasse	0.075 g
NO (vppm)	1000
NH ₃ (vppm)	1000
O ₂ (Vol. %)	7
Volumenstrom (Rest N ₂)	600 ml/min.

4.6.4. Abgasanalytik

Die Analytik der Reaktionsgase erfolgte durch quantitative Schwingungsspektroskopie mit einem Fouriertransformationsinfrarot (FTIR)-Spektrometer der Firma *Thermo Scientific*. Der Gerätetyp ist ein *Nicolet Antaris IGS*, das mit einer Gaszelle mit einem Volumen von 200 ml sowie einem MCT-Detektor (Mercury Cadmium Telluride) ausgestattet ist. Die Temperatur in der Messzelle betrug 150 °C, die Gesamtlänge des Strahlengangs 2 Meter. Alle Reaktionsgase wurden mittels einer Vakuumpumpe und

einer Durchflussregelung in einer definierten Menge (100-200 ml/min (Hochdurchsatz) bzw. 450 ml/min. („Scale-up“)) durch die Zelle gesaugt. Die online-Detektion des in der Zelle dadurch vorliegenden Unterdrucks erlaubte eine Korrektur der Messwerte bei vom Kalibrationsdruck abweichenden Werten (relevant nur für Hochdurchsatzmessungen).

Bei einer Messfrequenz von 1/10 Hz können mit dem Spektrometer Gasphasenspektren mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} aufgenommen werden, was die Auflösung von Rotationsschwingungsspektren untersuchter Abgaskomponenten erlaubte. Auch die quantitative Analyse sehr komplexer Abgasmischungen ist mit dem Gerät möglich, da die Identifikation enger, nicht überlagerter Bereiche der Schwingungsspektren der einzelnen Abgaskomponenten gelingt und entsprechend enge zur Kalibration und Auswertung nutzbare Messbereiche definiert werden konnten. Mithin wurde eine einzelne Rotationsbande im Rotationsschwingungsspektrum von Stickstoffmonoxid zur reproduzierbaren Detektion dieser Komponente des Abgasstroms genutzt. Beispielspektren der einzelnen Abgaskomponenten und des untersuchten Abgasgemisches sowie die Angaben zu jeweilig zur Analyse genutzten Wellenzahlbereichen sind in Anhang (Pkt. 7.4.1) zu finden.

Die Kalibration des Spektrometers, das die quantitative Detektion von NO, NO₂, N₂O, NH₃, CO, CO₂ und H₂O erlaubt, wurde im Fall von Stickstoffdioxid und Lachgas mit Prüfgasen der Firma Messer mit einer Nennkonzentration von $1000 \pm 20\text{ vppm}$ durchgeführt. Die Prüfgase wurden rein bzw. verdünnt mit Stickstoff auf die Nennkonzentrationen 50, 100, 250, 500 und 750 vppm eingesetzt. Beispielspektren und die entsprechenden Kalibrierkurven sind im Anhang (Pkt. 7.4.1) gegeben. Im Fall von Stickstoffmonoxid, Ammoniak und Kohlenmonoxid wurden Kalibrierungen mit derselben Konzentrationsreihe durchgeführt. Die Gase wurden als Reinstgase dosiert und entsprechend mit Stickstoff verdünnt. Kalibrierungen für Stickstoffmonoxid und Ammoniak wurden durch das Dosieren von Prüfgasen zusätzlich validiert. Für Wasser und Kohlendioxid wurden Einpunktkalibrierungen bei der in allen Messungen verwendeten Gaskonzentration von 5 Vol. % angewendet.

4.7. Charakterisierungsmethoden

4.7.1. N₂-Physisorption

Im Rahmen dieser Arbeit wird von Physisorptionsuntersuchungen an Fe-Zeolithen berichtet. Die Physisorption bzw. die Ad- und Desorption von Stickstoff oder anderen Sondenmolekülen erfolgt im Mikroporensystem eines Zeolithen bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken; eine Untersuchung des Mikroporensystems erfordert das Vorhandensein einer Ultrahochvakuumpumpe an der Messapparatur. Daher wurden entsprechende, ausgewählte Proben extern an der Universität des Saarlandes, im darauf spezialisierten Arbeitskreis von Prof. W. Maier, untersucht. Es kam ein Gerät der Firma Fisons, Sorptomatic 1990 zur Detektion von Adsorptionsisothermen von Stickstoff an Fe-Zeolith-Pulvern im Druckbereich zwischen 0 und 0,95 bar bei einer Temperatur von 77 K zum Einsatz.

Zur Bestimmung von BET-Oberflächen wurde der BET-Plot im Druckbereich $p/p^0 = 0.05$ bis 0.3 linear regressiert. Zur Evaluierung von Mikroporenoberflächen wurde die Horvath-Kavazoe-Methode unter Anwendung der Potentialfunktion von Stickstoff auf Graphit im Druckbereich $p/p^0 = 0$ bis 0.3 genutzt. Die Proben wurden zuvor 24 h bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt. Die Wartezeit in Bezug auf die Gleichgewichtseinstellung an jedem Messpunkt betrug 2 Stunden. Von der vollständigen Einstellung eines Physisorptionsgleichgewichts im Mikroporensystem des Zeolithen kann nicht zwangsläufig ausgegangen werden, erhaltene Angaben von spezifischen Mikroporenoberflächen sollen nicht als Absolut-, sondern als Vergleichswerte untereinander betrachtet werden.

4.7.2. Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃ und NO₂ (NH₃-TPD, NO₂-TPD)

Temperaturprogrammierte Desorptionen von Ammoniak an Zeolith-Katalysatoren wurden in dynamischer Operationsweise im unter Punkt 4.6.3 geschilderten Pulverreaktor durchgeführt.

Die Sättigung des Aktivmaterials mit Ammoniak erfolgte nach Vortrocknung (75 mg, 450 ml/min N₂, 200 °C) des kalzinierten (550 °C, Luft, 24 h) Katalysators bei 50 °C. Die Zusammensetzung der Gasmischung war 2 Vol. % NH₃ in Stickstoff (9 ml/min NH₃, 441 ml N₂, 15 Minuten). Die mit 150 mg Siliziumcarbid verdünnte Katalysatorschüttung wurde dann mit einer Heizrate von 20 K/min auf 150 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur im Stickstoffstrom (450 ml, 1h) von physisorbiertem Ammoniak befreit. Die online-Detektion von Ammoniak mittels FTIR zeigte dann immer eine Konzentration von Ammoniak <1 vppm im Stickstoffstrom. Somit entspricht der Startpunkt des Verfahrens einem metastabilen Zustand, bei dem die Desorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak bei Null liegt, das Adsorptionsgleichgewicht jedoch nicht eingestellt ist.

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak erfolgte dann im Stickstoffstrom von 450 ml/min. bei einer Heizrate von 10 K/min. bis zu einer Temperatur von 525 °C. Die Temperatur von 525 °C wurde gehalten, bis das Ammoniaksignal im Stickstoffstrom bei unter 1 vppm lag, in jedem Fall mindestens 1 h lang. Ammoniakspeicherkapazitäten, die als solche die Rückhaltekapazität des Zeolithen für Ammoniak bei 150 °C bei einem Partialdruck von 0 im Gasstrom wiedergeben und nicht als thermodynamische Größen verstanden werden dürfen, wurden durch Integration des Messsignals über die Zeit erhalten. Im Fall der temperaturprogrammierten Desorption von NO₂ wurde im Prinzip gleich lautend verfahren, allerdings lag der Startpunkt bei 100 °C.

4.7.3. Diffuse-Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)

DRIFTS-Untersuchungen wurden an einem arbeitskreiseigenen, mit einem entsprechenden Spiegelsystem ausgestatteten FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Optics des Typs Equinox 55 durchgeführt. Das Spektrometer nutzt als Lichtquelle einen HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und einer Leistung von 1 mW. Das Fenstermaterial ist Zinkselenid, als Referenzsubstanz wurde Kaliumbromid genutzt. Der Probenhalter ist beheizbar bis zu einer Temperatur von 300 °C.

Untersucht wurde die Sorption von Ammoniak an Fe-Zeolith-Katalysatoren. Dazu wurde der Probenraum unter Stickstoffdurchfluss bei 200 °C ausgeheizt, bis in den Spektren des Zeolithen keine Änderung (Desorption von Wasser) mehr auftrat. Nach dem Abkühlen (15 K/min) der Probe auf 50 °C erfolgte die Aufnahme eines Spektrums unter Stickstoff und die Sättigung des Materials mit Ammoniak (1033 vppm NH₃ in N₂, 3 NL/min, 15 min). Unter Stickstoffdurchfluss wurde die Temperatur mit einer Rampe von 5 K/min auf 300 °C erhöht und Spektren bei 50, 131, 172, 214, 255 und 296 °C aufgenommen. In Anhang (Pkt. 7.5.2) sind Bandenzuordnungen gemäß Literaturdaten gegeben.

4.7.4. UV-VIS-DRS

UV-VIS-Messungen in diffuser Reflexion wurden an einem Spektrometer des Typs Cary 100 der Firma Varian Inc. (Institut für Verbrennungstechnik der TU Karlsruhe) durchgeführt. Die Spektren wurden im Doppelstrahlmodus in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 bis 800 nm mit einer Rate von 200 nm/Min aufgenommen. Die Methode kann genutzt werden, um die Verteilung von Fe-Spezies unterschiedlicher Molekularität im zeolithischen Wirtsgitter, also die Metalldispersität, zu bewerten.

Die LMCT („*ligand to metal charge transfer*“)-Übergänge niedermolekularer Fe-Spezies werden im Wellenzahlbereich unter 400 nm beobachtet. Die d-d-Übergänge von Fe₂O₃-Clustern werden, größenabhängig, im Wellenzahlbereich oberhalb von 400 nm erwartet. Eine Zuordnung nach Literaturdaten ist im Anhang gegeben (Pkt. 7.5.1). Extinktionskoeffizienten der im System der Fe-

Zeolithe betrachteten Spezies sind nicht bekannt. Speziesverteilungen können daher nicht quantifiziert werden, sondern werden vergleichend bewertet.

4.7.5. ²⁷Al Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR)

Die Untersuchungen wurden extern im Arbeitskreis von Prof. Hunger an der Universität Stuttgart durchgeführt. Ein Kernresonanzspektrometer des Typs *Bruker MSL 400* mit einem 9,4 T Magnetfeld kam dabei zum Einsatz. Die Al-Proben wurden mit einer Resonanzfrequenz von 104,262 MHz und einer Rotationsfrequenz von 10 KHz gemessen. Dabei wurden für jede Probe 2400 Induktionsabfälle mit einer Taktzeit von 500 ms und einer Impulslänge von 0,6 ms aufgenommen.

4.7.6. Röntgendiffraktometrie an Pulverproben (XRD)

Pulverdiffraktogramme wurden am Ernst-Berl-Institut für anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Albert und Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt aufgenommen. Es kam jeweils ein Pulverdiffraktometer des Typs *Stadi P* der Firma *Stoe und Cie* zur Anwendung. Nachdem erste Langzeitmessungen der unvergifteten und mehrerer vergifteter Katalysatorproben in keinem Fall Hinweise auf das Vorliegen kristalliner Katalysatorbestandteile erbracht hatten, wurden folgende Untersuchungen als orientierende Kurzzeitmessungen durchgeführt und mit Langzeitmessungen abgeglichen. Die Messung erfolgte in Debye-Scherrer-Geometrie, als Anregungsstrahlung wurde Cu-K- α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) bzw. Mo-K- α genutzt.

4.7.7. Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA)

Für die quantitative Analyse der Elementgehalte von Feststoffen wurde die Röntgenfluoreszenz (RFA) eingesetzt, da diese Analysemethode unabhängig von der Löslichkeit der Bestandteile ist. Hierzu wurde das pulverförmige Probenmaterial zunächst bei 1030 °C geglüht, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mit Lithiummetaborat und Lithiumbromid gemischt und in Platintiegeln bei 1200°C geschmolzen.

Die Analysen erfolgten mit den Spektrometern *PANalytical Axios* und *PANalytical PW2400*, die eine Rhodium- bzw. eine Chromröhre aufweisen (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe).

4.7.8. Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die quantitative Analyse von Elementgehalten ist neben der RFA auch mit ICP-OES („*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*“) möglich. Hierzu wurde Probenmaterial in einem HNO₃/HF-Gemisch (im Verhältnis 3:5) in einem Mikrowellenaufschlusssystem MDS 200 (CEM) aufgeschlossen und die Elementgehalte mittels eines ICP-Emissionsspektrometers *OPTIMA 3000 XL* (Perkin-Elmer) bestimmt (LIKAT/ACA Berlin).

4.8. Katalysatornomenklatur

Zwecks einer eindeutigen Kennzeichnung der unterschiedlichen, in verschiedenen Geometrien untersuchten Katalysatoren wird eine Nomenklatur nach dem folgenden Schema angewendet:

Additivgehalt in Ma. % / Additiv_Katalysatortyp_Reaktorgeometrie_Vergiftungsmethode

Für die detaillierte tabellarische Auflistung verwendeter Kürzel wird an dieser Stelle auf den Anhang (Pkt. 7.1, S. 96) verwiesen.

Der gezeigte Aufbau entspricht, abgesehen von der Positioniereinrichtung (rechts im Bild), der im Prinzipschema (Pkt. 4.5, Abbildung 4-8) gezeigten beheizten Zone der Apparatur. Diese besteht aus drei Teilsegmenten, die über Flanschverschraubungen miteinander verbunden sind und separat beheizt werden.

Ihr technischer Aufbau wird im folgenden Text in Kürze erläutert; auch auf die anderen in Abbildung 5-1 durch Textkästen gekennzeichneten relevanten Bestandteile des Aufbaus (Hard- und Software) wird in Kürze eingegangen.

5.1.1.1. Gasversorgung

Die Dosierung aller Reaktionsgase erfolgt durch Massendurchflussregler der Firma Bronckhorst, deren Regelung über ein Bußkoppler-Modul in die entwickelte Automatisierungssoftware integriert ist. Das Feedgemisch wird durch Mischung von Druckluft und fünf Reinstgasen (N_2 , NO, NH_3 , CO_2 , CO) in einem Mischgabelstück ($d_{\text{innen}} = 6\text{ mm}$) erhalten. Dabei wird eine Gasmenge dosiert, die mindestens dem 10-fachen des gewünschten Gesamtvolumenstroms entspricht.

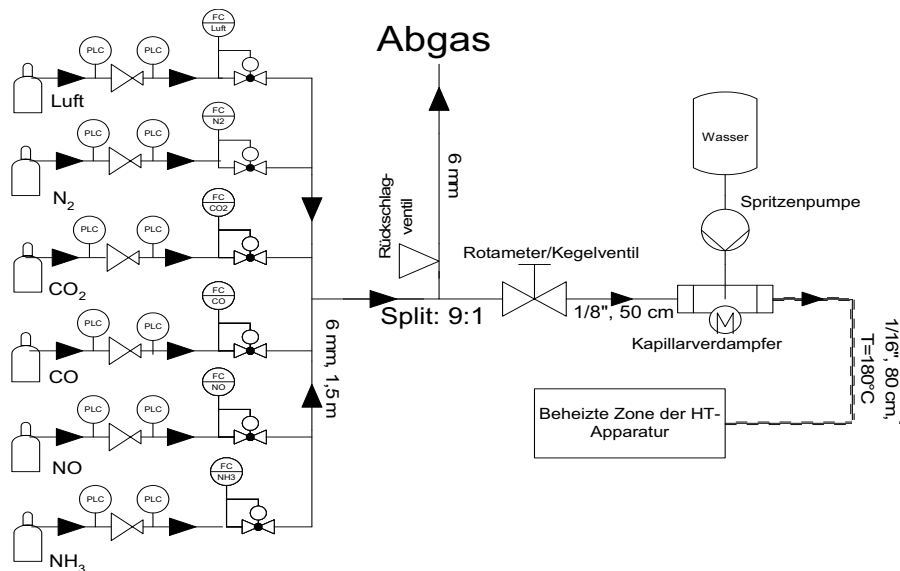


Abbildung 5-2: Prinzipschema der Gasversorgung der Hochdurchsatzapparatur.

Der Gasstrom wird vor dem Eintritt in den Kapillarverdamper ($T = 165\text{ °C}$) in einem Verhältnis von ca. 9:1 mittels eines Rotameters definiert geteilt. Zwischen dem Verdampfer und dem Eintritt in die beheizte Zone der Hochdurchsatzapparatur wird das Reaktionsgas auf 180 °C vorgeheizt, wobei eine dünne Kapillare ($1/16''$) als Leitungssystem verwendet wird.

Da der Multichannelreaktor ein offenes System darstellt und bei Normaldruck betrieben wird, ist die Nutzung dünner Rohrleitungen möglich. Durch das Konzept hoher Lineargeschwindigkeiten wird die Verweilzeit des synthetischen Abgases im Leitungssystem minimiert, was sich positiv auf die erzielten NH_3 -Blindumsätze auswirkte. Weiterhin ist der Strömungszustand im Zuleitungssystem turbulent, was die vollständige Durchmischung der Reaktionsgase unterstützt.

5.1.1.2. Heizzone I: Reaktorsegment

Der monolithische Multichannelreaktor wird in einen kubischen Edelstahlhalter eingesetzt, der mit einer Flanschverschraubung zur Verbindung mit Apparatursegment II verschweißt ist. Dabei wird der Monolith obenseitig gegen zwei Stahlfedern mit identischen Abmessungen gepresst, untenseitig

ermöglichen zwei jeweils doppelt verschraubte Halterplatten die vollständig exakte Einstellung der Monolithlage in Bezug auf die vertikale Höhe (Einstellung der Eindringtiefe des Dosiersystems in einen Einzelkanal) und die Vermeidung einer horizontalen Neigung.

Das Segment wird durch einen speziell angefertigten Heizmantel allseitig beheizt, das Thermoelement (Typ K) für die Regelung der Heizung sitzt in einer Bohrung im Edelstahlmantel auf halber Höhe des Monolithen.

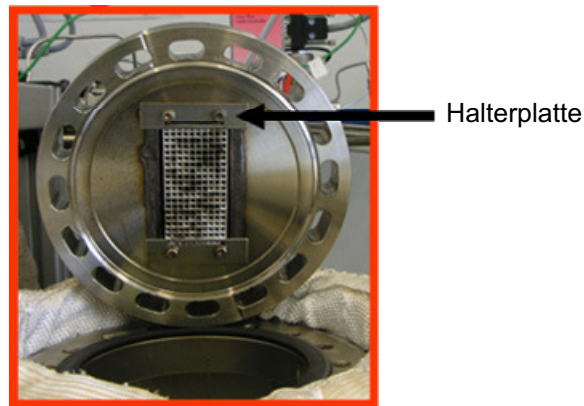


Abbildung 5-3: Aufsicht auf die Unterseite des Reaktorsegments der Hochdurchsatzapparatur.

Unterhalb des Reaktorsegments schließt die separat beheizte Bewegungszone der Dosier- und Probenahmesonde an. In dieser ist die Sonde in alle Raumrichtungen frei beweglich. Die maximale vertikale Auslenkung und entsprechende horizontale Positionierung erlaubt die Positionierung der Sonde im Einzelkanal des oben gezeigten monolithischen Substrats.

5.1.1.3 Heizzone II: Bewegungszone des Dosier- und Probenahmesystems

Die Bewegungszone des Dosier- und Probenahmesystems besteht aus einem T-Stück aus Edelstahl, die Höhe und Breite des Bauteils liegt bei 60 cm, die Tiefe bei 40 cm. Es ist allseitig mit Flanschverschraubungen versehen und wird nach oben hin mit dem Reaktorsegment, seitlich mit einem Membranfaltenbalg (Heizzone III) bzw. den Zuleitungen der Reaktionsgase verbunden. Es wird beheizt durch einen speziell angepassten Heizmantel, der mittels Klettverschlüssen schnell entfernt werden kann. Ein Schema des Innenraums des Bauteils zeigt Abbildung 5-4.

Die Zu- und Ableitung der Reaktionsgase vom und zum Dosier-/Probenahmesystem erfolgt durch gewickelte Edelstahlkapillaren (1/16"), die innenseitig mit Silizium als Inertmaterial beschichtet sind (Quelle: Fa. Restek). Somit wird Ammoniakoxidation vermieden, die Wicklung verbessert die Beweglichkeit des Dosiersystems sowie die Vorheizung der Reaktionsgase. Das Dosier- und Probenahmesystem wird auf einer keramischen Aufhängung montiert (Hochtemperaturkeramik mit vernachlässigbar kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizient, $L=80$ cm), welche durch Segment III der Apparatur führt und schließlich mit der Positioniereinrichtung verbunden ist.

Den Aufbau der Dosier- und Probenahmesonde illustriert im Detail Abbildung 5-5 A. Kern der Sonde ist eine doppelwandige Titankapillare (Quelle: Acufirm), welche durch die Führung der dünnen Probenahmekapillare durch die breitere Zuleitungskapillare ($d_{\text{innen}}: 0.8$ mm, $d_{\text{ausen}}: 1.1$ mm) entsteht. Die Zuleitungskapillare bzw. der gebildete konzentrische Ringspalt um die Probenahmekapillare ist seitlich mit der Zuführung der Reaktionsgase verbunden und nach unten (der dem Reaktor abgewendeten Seite) hin gasdicht abgeschlossen.

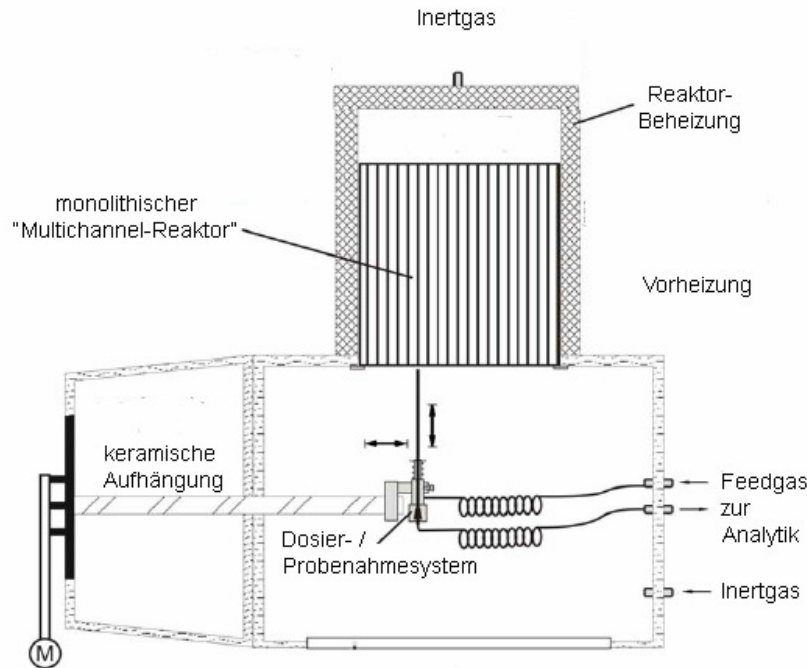


Abbildung 5-4: Innenraum der Bewegungszone der Dosier-/Probenahme-Sonde.

Der konzentrische Ringspalt zur Zuleitung der Reaktionsgase wird von einer Graphitdichtung umschlossen, die auf einer Edelstahlfeder gelagert ist. Wird die Sonde in einem Einzelkanal des „Multichannelreaktors“ positioniert, so presst der Schrittmotor des XYZ-Positioniersystems (Fa. PI Instruments) die Dichtung gegen die Wände des monolithischen Substrats und der Einzelkanal wird gasdicht abgeschlossen. Durch Federlänge und -härte kann die Eindringtiefe der Sonde in den Einzelkanal reguliert werden.

Die dünne Probenahmekapillare wird eine definierte Länge (4.5 cm) über die dem Reaktor zugewandte konzentrische Öffnung des Zuleitungssystems hinausgeführt. An der Öffnung der Probenahmekapillare wird ein Unterdruck erzeugt (Vakuumpumpe), so dass sich ein definiertes Reaktionsvolumen im Einzelkanal des „Multichannelreaktors“ entsprechend des Abstands der Öffnung des Zuleitungssystems von der Öffnung der Probenahmekapillare ergibt.

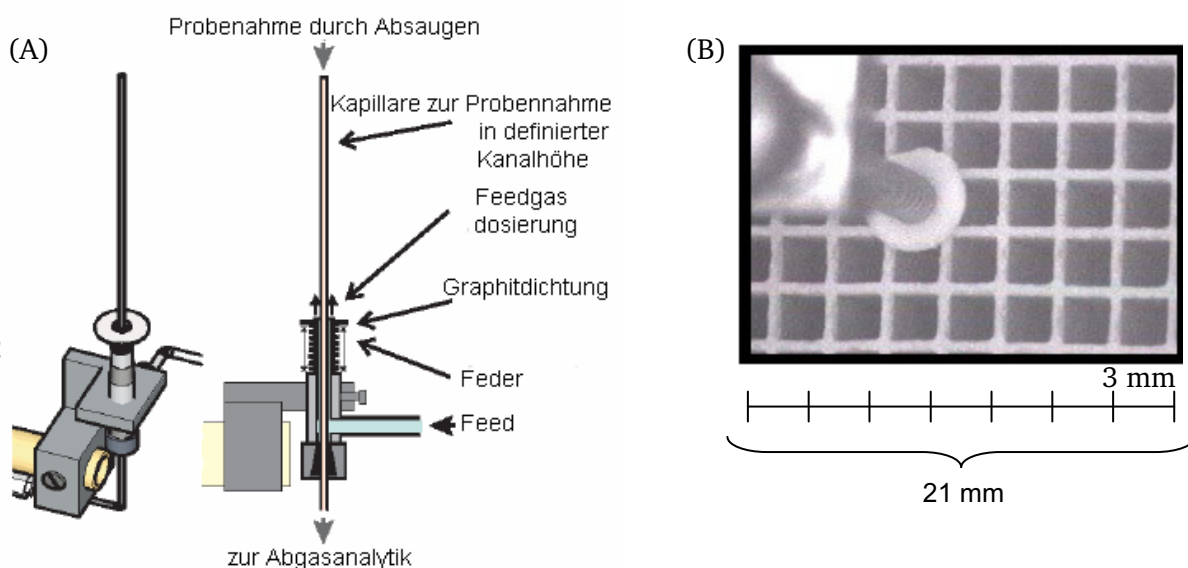


Abbildung 5-5: (A): Detailschema der Dosier- und Probenahmesonde; (B): Aufsicht auf das System unter Messbedingungen.

Ein Messzyklus beziehungsweise die katalytische Untersuchung des Washcoats innerhalb eines Einzelkanals des „Multichannelreaktors“ besteht also aus den folgenden Schritten:

- Einfahren der Dosier- und Probenahmesonde in den Einzelkanal des Multichannelreaktors
- Dosieren des Testgases, Einstellung eines stationären Zustands in Bezug auf die katalytische Aktivität im Einzelkanal, dabei kontinuierliche Ableitung und FTIR-Analyse der Reaktionsgase
- nach Einstellung des stationären Zustands: Start der Aufnahme von zur Auswertung genutzten Daten, Bewertungszeitraum: 1 Minute, kontinuierliche Analyse der Reaktionsgase
- Ausfahren der Sonde aus dem Kanal

Der Messverlauf ist unten anhand des Konzentrationsprofils von Stickstoffmonoxid im Austrittsstrom illustriert. Untersucht wurden hier 7 Einzelkanäle des beschichteten „Multichannelreaktors“ (Kanäle unterschiedlich modifiziert).

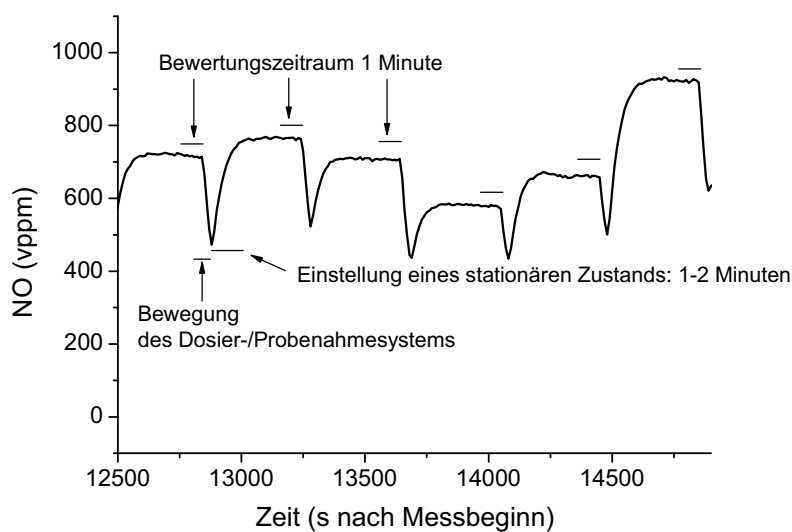


Abbildung 5-6: NO-Konzentrationsprofil während der Untersuchung von 7 unterschiedlich modifizierten Einzelkanälen eines „Multichannelreaktors“.

Das Katalysatorsystem erreicht einen stationären Zustand im Regelfall in einer Zeitdauer von 90 bis 120 Sekunden. Unter Annahme von Plug-Flow in den Leitungssystemen und ohne Rückvermischung in der Gaszelle würden unter den Messbedingungen ca. 70 s für das Ersetzen des Gaszellenvolumens (der FTIR-Analytik + Rohrleitungssystem) benötigt.

Es musste in der beheizten Zone der Apparatur auf metallische Schraubverbindungen verzichtet werden, da solche bei Messtemperaturen von 450 °C durch thermische Ausdehnung zum Bruch keramischer Bauteile führten. Die Verbindung keramischer Bauteile im Innenraum der Hochdurchsatzapparatur mit Metallkomponenten erfolgt durch Nutzung eines Hochtemperaturgeeigneten Klebstoffes (Metall-Keramik-Verbundklebstoff, Quelle: Karger GmbH). Der gesamte Innenraum wird zu jedem Zeitpunkt mit einem geringen Inertgasstrom (N_2) gespült.

5.1.1.4 Heizzone III: Membranfaltenbalg

Das dritte Segment der Apparatur besteht aus einem beheizten, beweglichen Membranfaltenbalg (ca. 300 Rippen, $L=70$ cm), der über Flanschverschraubungen einerseits mit der Bewegungszone des Dosier-/Probenahmesystems, andererseits mit dem XYZ-Positioniersystem verbunden wird. Die thermische Isolation des beheizten Bauteils gegen das elektronische Bauteil (Positioniersystem) erfolgt durch eine Korundscheibe mit einer Dicke von 3 cm.

5.1.1.5 Automatisierung, Mess- und Regelungsstrecken

Die Aufzeichnung aller Messdaten (IST-Werte MFC's, Thermoelemente, FTIR-Signal, Druck in der FTIR-Messzelle), die Regelung von Heizsystemen und Massendurchflussreglern sowie die Steuerung der Positioniereinrichtung erfolgt rechnergestützt durch eine adaptierte Version des Visual-Basic-Programms „Multibatch“, welches von Dipl.-Ing. Martin Lucas entwickelt wurde.

Die Kommunikation mit den Massendurchflussreglern erfolgt dabei über einen Bußkoppler (*Flowbus Fa. Hitec*, Schnittstelle RS232). Die Kommunikation mit allen verwendeten Heizreglern (Typ Jumo Itron DR100) erfolgt über DA- bzw. AD-Wandler (Feldbus Module Fa. Nudam), die gegebene Variablenwerte des Programms Multibatch in eine Spannung umwandeln und umgekehrt.

Die Steuerung der Positioniereinrichtung während eines Messvorgangs („Abrastern der Matrix von 128 Einzelkanälen“) erfordert die Vorgabe von 4 Referenzpunkten, die die exakte Position und Form des monolithischen „Multichannelreaktors“ in X- und Y-Richtung beschreiben. Dies kann, anders als bei der im Text erwähnten Vorläuferversion [35] dieser Apparatur, hier nicht unter Messbedingungen erfolgen, da die hohen Messtemperaturen die Nutzung von Saphir- oder Quarzglasfenstern zur Aufsicht auf den Monolithen nicht gestatten. Stattdessen wird eine derartige „Referenzierung“ in kaltem Zustand durch Einführen einer Miniatur-CCD-Kamera in den Innenraum der Apparatur vorgenommen.

Aufgrund thermischer Ausdehnung der verschiedenen Bauteile muss eine Korrektur der Referenzierung bei der jeweiligen Messtemperatur vorgenommen werden, wobei diese rein auf Erfahrungswerten beruht. Die extrudierten monolithischen „Multichannelreaktoren“ sind keinesfalls ideal regelmäßig geformt, Fehler führen zur Kollision des Dosiersystems mit den Wänden des keramischen Substrats und eventuell zum Bruch keramischer Bauteile.

5.1.1.6 Besonderheiten der FTIR-Analytik und automatisierte Auswertung von Daten aus Hochdurchsatzuntersuchungen

Das Screening der 128 für Hochdurchsatzuntersuchungen genutzten Einzelkanäle eines „Multichannelreaktors“ dauert, entsprechend einer Messdauer von 8 Minuten pro Einzelkanal, 18-19 Stunden. Dabei wird nur die letzte Minute des Messvorgangs, in der das System einen stationären Zustand zumindest annähernd erreicht hat (s. Abb. 5-6), zur Bewertung der Katalysatoraktivität herangezogen. Die FTIR-Analytik nimmt Gasspektren mit einer Messfrequenz von 0.1 Hz auf, die Aufzeichnung von Temperatur- und Druckdaten erfolgt dazu asynchron mit einer Frequenz von 0.8 Hz. Die primär bei der Untersuchung einer Katalysatorbibliothek anfallenden Daten bestehen aus Information zum Zeitpunkt des Beginns und dem Ende einer Messung im Einzelkanal, aus Konzentrationsdaten für 6 Abgaskomponenten während der gesamten Messzeit der Bibliothek (aus der Aufnahme von ca. 7000 Schwingungsspektren), sowie aus jeweils ca. 60000 Datenpunkten für den Druck in der FTIR Messzelle und für die Temperatur an 3 Messstellen. Ein automatisiertes VBA („Visual-Basic for Applications“) Skript reduziert den Zeitaufwand für das zeitliche Abgleichen von Datenpunkten, die Zuordnung der Messdaten zu den betrachteten Einzelkanälen sowie die folgende Berechnung der katalytischen Kenngrößen eines Einzelkanals auf ca. 15 Minuten pro Messung (128 Katalysatoren).

Aufgrund der nicht vollständig regelmäßigen Formgebung der als „Multichannelreaktoren“ verwendeten monolithischen Substrate kann es während des Einführens des Dosier-/Probenahmesystems in einen Einzelkanal des Monolithen zu einem mechanischem Kontakt der Probenahmekapillare mit dem katalytischen Washcoat kommen. Feinste Staubpartikel gelangen so in das zur Analytik führende Kapillarrohr. Dies führt zu zeitabhängigen Druckverlusten während eines

Messvorgangs und somit zu variablen Unterdrücken (entspricht geringeren Konzentrationen der Gaskomponenten) in der FTIR-Messzelle.

Die Nutzung von Zustandsgleichungen zur Regression der Messdaten lieferte nicht immer befriedigende Resultate. Daher wurden zusätzlich „Druckkalibrierungen“ erstellt, die den Ausgabewert der FTIR-Analytik, welcher Kalibrationen bei einem bestimmten Messzellendruck zugrunde liegen, im Bereich zwischen Normaldruck und einem Unterdruck von bis zu -400 mbar in der Messzelle beschreiben. Auch diese Regressionsfunktion ist im erstellten Auswertungsprogramm integriert und somit automatisiert. Die für die Berechnung der katalytischen Daten genutzten Beziehungen sind im Anhang (Pkt. 7.4.1) gegeben. Wird ein Unterdruck von 400 mbar unterschritten, wird ein Messvorgang automatisch pausiert. Die Kapillarleitungen können durch Schaltung eines Mehrwegeventils mit einem Stickstoffpuls in umgekehrter Flussrichtung frei gespült werden (vgl. Abb. 4-8).

5.1.2. Eigenschaften des Parallel-Reaktors

5.1.2.1 Strömungszustände

Die Gas-Raumgeschwindigkeit, die im folgenden Text zur Kennzeichnung von Volumenströmen durch Einzelkanäle des Multichannelreaktors verwendet wird, ist, wie im Bereich der Abgaskatalyse üblich, auf das Gesamtvolumen des Reaktors (Leervolumen des Einzelkanals + Washcoatvolumen) und Normvolumina der Reaktionsgase bezogen. Das Volumen des im Kanal positionierten Dosiersystems wird von diesem Gesamtvolumen subtrahiert, gegebene Raumgeschwindigkeiten korrelieren mit dem Gasdurchsatz somit wie folgt:

$$\dot{V} (nml / h) = GHSV (h^{-1}) \cdot V_R = GHSV \cdot (l^2 \cdot \Delta h - \pi r_{Kap}^2 \Delta h) \quad (5.1)$$

Tabelle 5-1: Abmessungen eines Einzelkanals des Multichannelreaktors sowie der Probenahmekapillare

Kantenlänge eines Einzelkanals (mm)	l	0.25 cm
Länge der Probenahmekapillare, gemessen ab Gaseintritt	Δh	4.5 cm
Radius der Probenahmekapillare	r_{Kap}	0.4 mm
Genutztes Reaktorvolumen	V_R	0.258 ml
Washcoatdicke Fe-Zeolith-Katalysator	σ_{WC}	0.01-0.03 cm

Die folgende Abbildung 5-7 zeigt Reynolds-Zahlen für die Durchströmung eines Einzelkanals des „Multichannelreaktors“ mit einem Gasgemisch aus 90 Vol. % N₂, 5 Vol. % H₂O und 5 Vol. % CO₂, welches aufgrund der niedrigen Konzentration anderer Reaktanden im für Hochdurchsatzuntersuchungen genutzten Abgasgemisch zu dessen Beschreibung geeignet ist. Hierzu wurde der mittlere Viskositätskoeffizient μ des Gasgemisches nach der empirischen Beziehung 5.2 [193] aus den Viskositäten der Reinstoffe μ_j und den jeweiligen Molenbrüchen X_j abgeschätzt. Die Berechnung der Viskositätskoeffizienten der Reinstoffe bei verschiedenen Temperaturen kann nach der Chapman-Enskog-Theorie erfolgen [178]. Alle hier benötigten Daten waren tabelliert [179].

$$\mu^{eff., Gasgemisch} = \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_j X_j \mu_j + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_j} \right)^{-1} \right] \quad (5.2)$$

Die Beschichtungsgeometrie der Substrate ist quadratisch, in den Kanalecken jedoch abgerundet und über die Länge eines Einzelkanals nicht vollständig gleichmäßig. Der Berechnung wurde eine quadratische Beschichtungsgeometrie zugrunde gelegt. Wie aus Abbildung 5-7 hervorgeht, liegen

Reynoldszahlen im „Multichannelreaktor“, auch im Fall dünnerer Beschichtungen, im Bereich von 10^2 , der laminare Strömungszustand ist voll ausgebildet.

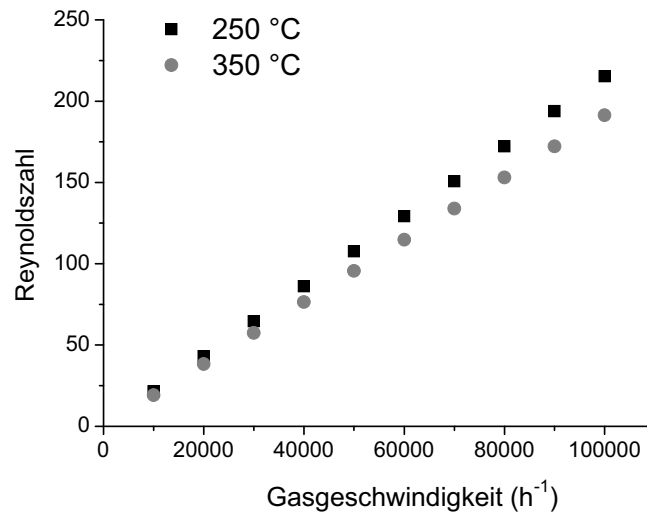


Abbildung 5-7: Reynoldszahlen ($Re = u_{\text{Mittel}} \cdot D_h \cdot \rho_{\text{Gemisch}} \cdot \mu_{\text{Gemisch}}^{-1}$) im Einzelkanal des Multichannelreaktors bei quadratischer Beschichtungsgeometrie und einer Beschichtungsdicke von $400 \mu\text{m}$.

Eine Zelldichte von 72 cpsi ($2.5 \times 2.5 \text{ mm}$) wie in den „Multichannelreaktoren“ für Hochdurchsatzuntersuchungen entspricht, im Vergleich zu realen monolithischen Abgaskatalysatoren für die mobile Abgasnachbehandlung (200-400 cpsi), relativ großen Kanaldurchmessern. Um abschätzen zu können, ob dieses System, ähnlich wie reale Abgaskatalysatoren, aufgrund der im Verhältnis zum Kanaldurchmesser schnellen radialen Diffusion als Plug-Flow-Reaktor betrachtet werden kann, wurde Beziehung 2.3 (vgl. Pkt. 2.3) angewendet.

Polynäre Diffusionskoeffizienten für NO bzw. NH_3 in einem Gasgemisch, das aus Stickstoff, 8 Vol. % O_2 , 5 Vol.% CO_2 und 5 Vol. % H_2O besteht, wurden dabei, da ihre exakte Bestimmung numerisch aufwändig ist, aus binären Diffusionskoeffizienten nach Beziehung 5.3 näherungsweise errechnet [180,181].

$$D_i^{\text{eff. Gasgem.}} = \frac{(1 - Y_i)}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}} \quad (5.3)$$

Die Annahme von Taylor-Strömung, also aufgrund geringer Kanaldurchmesser schnellem radialen Transport durch Diffusion im Verhältnis zur Konvektion, ist nach Anwendung von Beziehung 2.3 bis zu Gasgeschwindigkeiten von 90000 h^{-1} (in dieser Arbeit maximal verwendet: 50000 h^{-1}) gerechtfertigt.

5.1.2.2 Temperaturverteilung im Reaktor

Ziel der Auslegung des Heizungssystems der Hochdurchsatzapparatur für HT-Untersuchungen mittels des „Multichannelreaktors“ war, wie auch im Vorläufersystem [35], nicht die Vermeidung von Temperaturgradienten in axialer Strömungsrichtung bzw. die Einstellung isothermer Bedingungen; dies wäre für ein derartiges Hochdurchsatzsystem mit unverhältnismäßig großem Aufwand verbunden. Vielmehr war sicherzustellen, dass radiale Temperaturgradienten (X- und Y-Richtung) im Reaktor ausgeschlossen bzw. minimiert werden können, so dass eine vergleichende Untersuchung der 128 Einzelkanäle des „Multichannelreaktors“, unabhängig von der geometrischen Position eines jeweiligen Einzelkanals, möglich ist. Die Temperaturverteilung im „Multichannelreaktor“ wurde evaluiert, indem

die Probenahmekapillare des Dosier-/Probenahmesystems (s. Abb. 5-5) durch ein Thermoelement ersetzt und dieses unter Inertgasdurchfluss in den Einzelkanälen des Multichannelreaktors platziert wurde. Drei axiale Positionen ($x=H$) der Strömungsreaktoren wurden angefahren. Aus insgesamt 41 Messpunkten pro Nenntemperatur wurde mittels multipler Regression ein Polynom erhalten, welches die Temperatur im Multichannelreaktor in Abhängigkeit der drei Raumkoordinaten beschreibt. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich existiert ein axiales Temperaturprofil, welches im Fall einer Nenntemperatur von 350 °C zwischen 290 und 330 °C liegt. (Nenntemperatur 450 °C: 370-420 °C). In X- und Y-Richtung existiert ebenso ein konzentrisches Temperaturprofil mit einem Minimum im Reaktorzentrum, wobei die Temperaturdifferenz zwischen den Reaktorecken und dem Reaktorzentrum 3.4 °C bei keiner Nenntemperatur überschreitet. Dies wurde aufgrund des Vergleichs mit dem bereits in der Arbeitsgruppe vorhandenen Aufbau [35] sowie der in Pkt. 5.1.3 gezeigten erzielten Umsatzprofile als zufrieden stellendes Resultat und geeignet für Hochdurchsatzuntersuchungen im Kontext einer „Stage I“-HT-Technologie definiert.

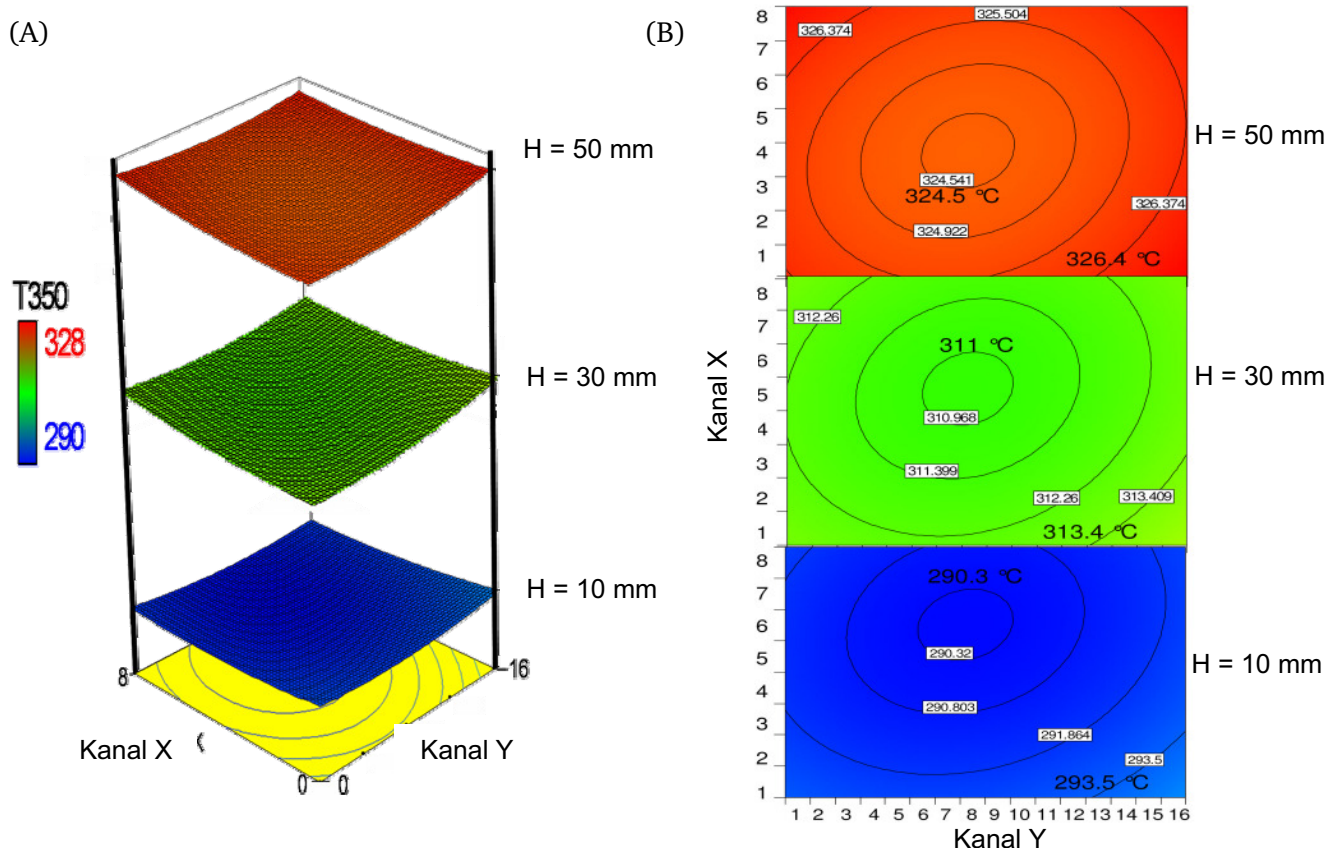


Abbildung 5-8: Temperaturprofil im Multichannelreaktor bei einer Nenntemperatur von 350 °C; (A): Veranschaulichung des axialen Temperaturprofils; (B): Veranschaulichung der radialen Temperaturprofile in unterschiedlichen Tiefen.

5.1.2.3 Messung ohne Washcoat

Den Blindumsatz von Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid bei Dosierung des für Untersuchungen an SCR-Katalysatoren typischerweise dosierten Abgasgemischs in einen Einzelkanal eines unbeschichteten Wabenkörpers zeigt Abbildung 5-9. Bei einer Nenntemperatur von 450 °C liegt der Blindumsatz von Ammoniak und Stickstoffmonoxid im „Multichannelreaktor“ bei 3-4 %, was für Hochdurchsatzuntersuchungen für akzeptabel befunden wurde.

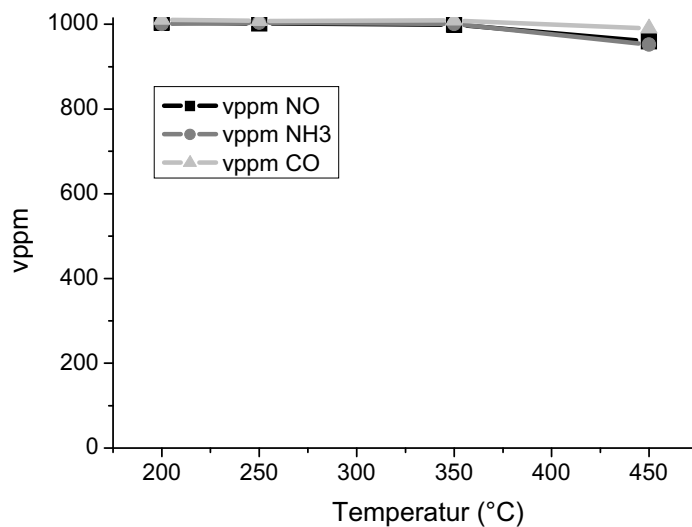


Abbildung 5-9: Gemessene Testgaszusammensetzung in der Hochdurchsatzapparatur bei Blindmessung; 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, N₂, GHSV = 50000 h⁻¹.

5.1.3. Messgenauigkeiten bei Untersuchungen an Reduktions- und Oxidationskatalysatoren

Konzentrationsprofile von Stickstoffmonoxid über die 128 Einzelkanäle gleichförmig mit SCR- und NO-Oxidations-Katalysatoren beschichteter „Multichannelreaktoren“, d.h. die Konzentration des Gases im Abgas bei katalytischer Testung der Einzelkanäle, zeigt Abbildung 5-10.

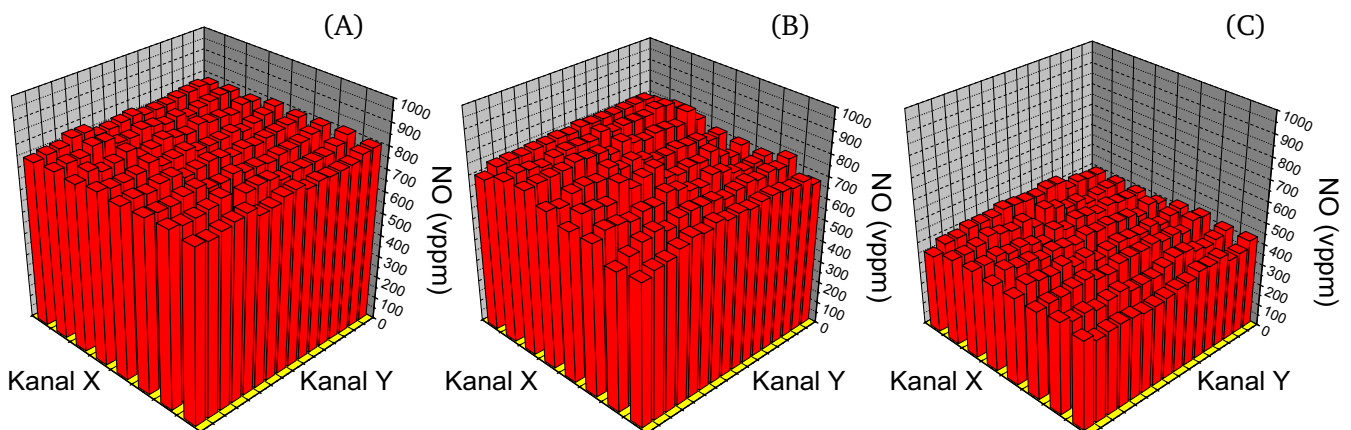


Abbildung 5-10: Messwerte für die Konzentration von Stickstoffmonoxid im Abgas bei katalytischer Testung in 128 Einzelkanälen von beschichteten, ansonsten unbehandelten „Multichannelreaktoren“;
 (A): V₂O₅-WO₃/TiO₂-SCR-Katalysator 250 °C;
 (B): Pt/γ-Al₂O₃-NO-Oxidationskatalysator, 350 °C;
 (C): Fe-BEA-SCR-Katalysator, 450 °C ;
 1000 vppm NO / NH₃ / CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, N₂, GHSV = 50000 h⁻¹.

Für die Bewertung der im erstellten Aufbau erzielten Messgenauigkeiten werden neben Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren auch Untersuchungen an Standard-SCR-Katalysatoren (V₂O₅-WO₃/TiO₂) und an NO-Oxidationskatalysatoren (Pt/Al₂O₃) herangezogen (Abb. 5-11). Für nähere Informationen zu diesen Katalysatortypen wird auf die Arbeit von M. Klimczak verwiesen [147]. Die folgende Tabelle 5.3 listet Mittelwerte und Standardabweichungen von Umsatzdaten in den 128 Kanälen des „Multichannelreaktors“ (Untersuchung von mit verschiedenen Aktivmaterialien beschichteten

Substraten) auf. Hochdurchsatzuntersuchungen sind im entwickelten „Multichannelreaktor“ mit der besten Genauigkeit an Vanadium-basierten SCR-Katalysatoren ($s_i/X_{\text{Mittel}} \approx 0.04-0.05$) möglich, die allerdings nicht Thema dieser Arbeit sind. Der Fehler an Zeolith-SCR-Katalysatoren ($s_i/X_{\text{Mittel}} \approx 0.6-0.9$) ist etwas höher. Die gegebenen relativen Genauigkeiten der Untersuchungen beinhalten sowohl den Messfehler in Hochdurchsatzgeometrie (Analytik, Temperaturverteilung, Dosiergenauigkeit,...) als auch den durch eine nicht vollständig gleichmäßige Beschichtung der Substrate verursachten Fehler.

Tabelle 5-3: Mittelwerte für Umsätze, Standardabweichungen und relative Genauigkeiten bei Untersuchung von 128 Kanälen des gleichförmig mit Aktivmaterialien beschichteten Multichannelreaktors; Testgaszusammensetzung: s. Pkt. 4.6.1

T (°C), GHSV (h ⁻¹)	X _{NO} [%]	s _{X(NO)} [%]	s _{X(NO)} / X _{NO}	X _{NH3} [%]	s _{X(NH3)} [%]	s _{X(NO)} / X _{NH3}
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ -SCR-Katalysator [147]						
350, 50000	74.1	2.7	0.037	74.0	4	0.054
NO-Oxidationskatalysatoren						
350, 25000	41.1	4.2	0.1	-	-	-
Fe-BEA-SCR-Katalysatoren (40-45 g/L)						
350, 50000	31.0	2.0	0.064	32.0	2.2	0.069
450, 50000	58.9	3.5	0.06	63.5	4.7	0.074
Fe-MFI-SCR-Katalysatoren (30 g/L)						
350, 50000	30.0	2.9	0.096	31.8	2.7	0.085
450, 50000	75.3	6.0	0.08	79.5	6.1	0.081

Der Einfluss des vorliegenden, jedoch nur gering ausgeprägten radialen Temperaturgradienten im Reaktor (s. Pkt. 5.1.2.2) auf den Messfehler an unterschiedlichen geometrischen Positionen wurde mittels der Konzentrationsprofile (Abb. 5-10) bewertet. Hierzu wurden die detektierten NO-Konzentrationen in jeweils zwei verschiedenen geometrischen Bereichen des „Multichannelreaktors“ mittels eines t-Tests auf die Nullhypothese gleicher Mittelwerte des NO-Umsatzes überprüft. Diese Nullhypothese kann im Fall der Untersuchungen an Fe-Zeolithen beibehalten werden. Im Fall von anderen Katalysatoren, die nicht Thema dieser Arbeit sind, aber auch mittels der entwickelten Hochdurchsatztechnik untersucht wurden (z.B. V₂O₅-WO₃/TiO₂-SCR-Katalysatoren, Pt/Al₂O₃-Oxidationskatalysatoren, vgl. Abb. 5-10 und Tabelle 5-3) ist dies nicht möglich. Ein (geringfügig ausgeprägter) Einfluss der geometrischen Lage eines Einzelkanals auf erhaltene Daten kann nicht ausgeschlossen werden. Um geometrische Effekte auf die Messgenauigkeit zu minimieren, wurden im Fall der Untersuchung vergifteter Katalysatoren pro Bibliothek jeweils in zwei Kanälen gleiche Katalysatorzusammensetzungen eingestellt. Dabei wird durch Mittelwertbildung unter Nutzung eines „Doppelschneckenmusters“ (Abb.5-11), welches aus der Arbeit von Breuer [19] adaptiert wurde, ein geometrischer Einfluss auf den Messfehler minimiert.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

Abbildung 5-11: Doppelschneckenmuster [19] für die Präparation von 64*2 Katalysatorzusammensetzungen unter Minimierung geometrischer Einflüsse auf Messdaten (a-d: Referenzpositionen).

Die Validität der Präparation definierter Katalysatorzusammensetzungen mittels automatisierter „Pseudo-Incipient-Wetness“, wie beschrieben in Abschnitt 4.4.2, wurde bereits von Lucas et al. nachgewiesen [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher keine sehr großen Arrays identisch vergifteter bzw. identisch zusammengesetzter Katalysatoren in der Geometrie des „Multichannelreaktors“ präpariert. In Bibliotheken, die zur Evaluierung von Aktivitätsverlusten von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren genutzt wurden, existieren jeweils 8 identisch vergiftete und 8 unvergiftete Referenzkanäle. Der Vergleich der innerhalb dieser Populationen beobachteten Messwertvarianzen zeigt, dass Untersuchungen an modifizierten Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren im Wesentlichen mit der gleichen relativen Genauigkeit wie an unmodifizierten Katalysatoren möglich waren (vgl. Tab. 5-4).

Tabelle 5-4: Relative Genauigkeiten der Messwerte (X_{NO}) in jeweils acht unbehandelten bzw. identisch vergifteten Einzelkanälen eines „Multichannelreaktors“

T(°C), GHSV (h ⁻¹)	$X_{NO,unvergiftet}$ [%]	$X_{NO,vergiftet}$ [%]	$S_{NO,unver.}/X_{NO,unver.}$	$S_{NO,verg.}/X_{NO,verg}$
Fe-MFI-SCR-Katalysator (45 g/L), Modifikation: + 0.1 mmol/g K,Ca,Zn,Cu,S,P				
350, 50000	23 ± 2.2	16.3 ± 1	0.095	0.07
Fe-MFI-SCR-Katalysator (45 g/L), Modifikation: + 0.1 mmol/g K,Ca,Zn,Cr,S,P				
450, 50000	47 ± 4.3	30.4 ± 3.2	0.09	0.105

1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 8 Vol. % O₂, 5 Vol. % CO₂, 5 Vol. % H₂O, SCR-Kat.: +1000 vppm NH₃

5.2. Chemische Elementanalysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren

Zwei Bohrkern aus im Feld gealterten Dieseloxydationskatalysatoren aus schweren Nutzfahrzeugen wurden von einem deutschen Hersteller von Lastkraftwagen zur Verfügung gestellt und mittels induktiv gekoppelter Plasma-Emissionsspektroskopie auf Gehalte an Spurenelementen untersucht. Die Bohrkern wiesen eine Länge von 120 mm und einen Durchmesser von ca. 50 mm auf. Sie bestanden aus einem monolithischen, metallischen Drahtgeflecht, auf das der katalytische Washcoat aufgebracht war. Dieser ließ sich durch mechanische Krafteinwirkung (Pressen) vom Drahtgeflecht lösen.

Die Historie dieser beiden Katalysatorproben war weitestgehend unbekannt, da der Hersteller keine detaillierten Angaben zu Betriebsparametern, unter denen die Katalysatoralterung im Feld durchgeführt wurde, machen konnte. Es war lediglich bekannt, dass die Katalysatoren einem schweren Nutzfahrzeug mit einer Laufleistung von 300000 bzw. 550000 km entstammen.

Es ist aber festzuhalten, dass die Alterung unter Rahmenbedingungen stattfand, die den Normen des Betriebs von Schwerlastkraftfahrzeugen im europäischen Raum in den Jahren 2005/2006 entsprachen, so dass gefundene Gehalte an Spurenelementen bzw. potentiellen Katalysatorgiften die heutige Situation durchaus abbilden sollten. Der Probenkörper mit einer Betriebsdauer entsprechend einer Laufleistung von 550000 km wurde in drei Segmente mit einer Länge von jeweils 4 cm aufgeteilt, der Washcoat der drei Segmente wurde dann separat analysiert. Die gegebenen Gehalte an Spurenelementen am Katalysatoreintritt, in der Katalysatormitte und am Austritt beziehen sich somit auf den Mittelwert der Giftkonzentrationen in den bezeichneten Segmenten des Probenkörpers.

Wie aus Abbildung 5-12 ersichtlich, wurden die erwarteten axialen Konzentrationsgradienten potentieller Gifte für Phosphor und Calcium, nicht jedoch für Zink und Schwefel gefunden. An einem Dieseloxydationskatalysator mit einer Betriebsdauer von 300000 km wurde ein höherer Schwefelgehalt gefunden als an einem Katalysator mit höherer (550000 km) Betriebszeit; da die Vergiftung von Dieseloxydationskatalysatoren als thermisch reversibel (d.h. es erfolgt eine Reaktivierung durch eine Temperaturerhöhung, z. B. durch Desorption von SO₃) gilt, bilden die gefundenen S-Gehalte wahrscheinlich die Betriebstemperatur bzw. die Zeitdauer seit dem letzten Erreichen der Regenerationstemperatur (500-700 °C) am Nachbehandlungssystem ab.

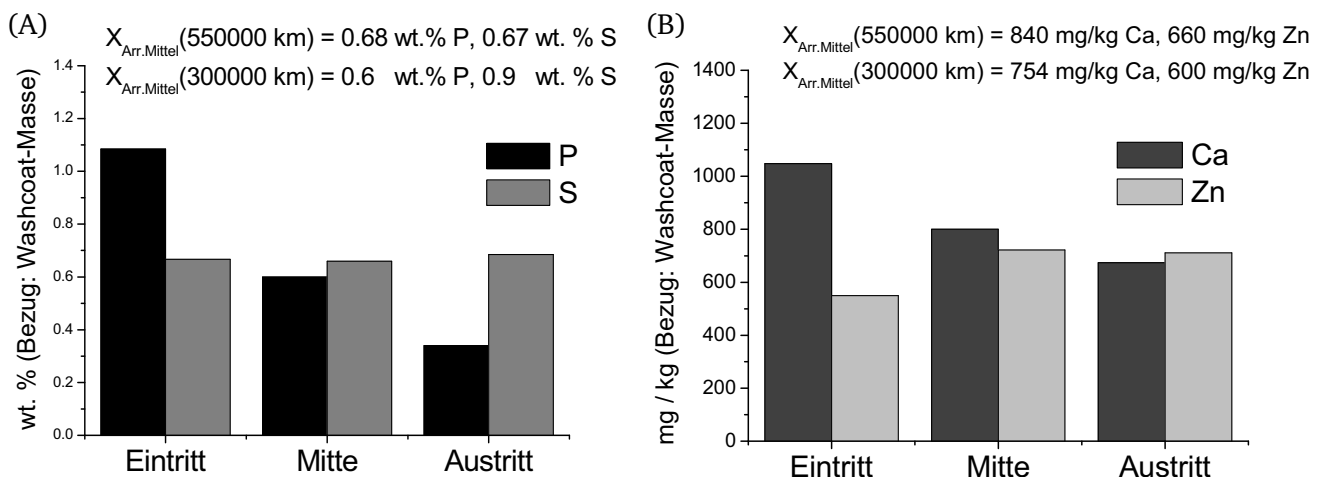


Abbildung 5-12: Axiale Gehaltsgradienten potentieller Gifte in einem im Feld gealterten Dieseloxidationskatalysator (550000 km); die unterschiedliche Skalierung von (A): S/P und (B): Ca/Zn ist zu beachten.

Die gefundenen Phosphorgehalte sind hoch, wohingegen vergleichsweise wenig Zink am Katalysator gefunden wurde. Als primäre Eintragsquelle sowohl für Phosphor als auch für Zink gilt das Motoröladditiv ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphat), welches Zink und Phosphor in einem Stoffmengenverhältnis von ca. 1 enthält. Ein solches Verhältnis lag hier jedoch nicht vor, auch in anderen Studien (vgl. Anhang Pkt. 7.6.4, S. 132) wurden an gealterten Oxidationskatalysatoren immer bedeutend größere Mengen Phosphor als Zink gefunden. Mittelwerte für Gehalte anderer potentieller Gifte in den analysierten Diesel-Oxidationskatalysatoren sind in Tabelle 5-5 gegeben.

Tabelle 5-5: Gehalte anderer Elemente im Feld gealterter Oxidationskatalysatoren

Element	DOC, 300000 km [mg/kg]	DOC, 550000 km [mg/kg]
Na	616	531
K	115	180
Mg	< 10	63
B	< 10	57
Cu	95	69
Cr	660	1212
Mo	200	329

Die teilweise geringen Gehalte anderer potentieller anorganischer Gifte können ohne das Vorliegen eines entsprechenden frischen (werksneuen) Vergleichsexemplars kaum interpretiert werden. Sie sind natürlich immer auch im Zusammenhang mit den (motortechnischen) Betriebsparametern zu sehen, unter denen die untersuchten Probenkörper gealtert wurden.

So wurden beispielsweise im Rahmen von Analysen anderer Katalysatortypen, die nur im weiteren Rahmen dieser Arbeit von Relevanz waren, durchaus bedeutende Mengen Bor gefunden. Dies lässt auf die Nutzung borhaltiger Reibungsverbesserer als Motoröladditive schließen. Die bedeutendste Eintragsquelle für Magnesium sind Dispersatoren (vgl. Anhang Pkt. 7.6.2, S. 131), die nicht in jedem Motoröl verwendet werden.

5.3 Ergebnisse an Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Ammoniak

5.3.1 Aktivitätsdaten unvergifteter Fe-Zeolith-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktorgeometrien

Hochdurchsatzuntersuchungen an Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren wurden an mit Fe-MFI (ZSM-5) und Fe-BEA (Beta) beschichteten „Multichannelreaktoren“ durchgeführt. Mittlere Aktivitätsdaten von jeweils 8 unvergifteten Einzelkanälen (Referenzdaten) in Katalysatorbibliotheken, über die unten stehend berichtet wird, sind in Tabelle 5-6 gezeigt.

Tabelle 5-6: Gemittelte Aktivitätsdaten acht unmodifizierter Einzelkanäle in Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen zur Evaluierung der Katalysatorvergiftung mit jeweils einem potentiellen Gift

Katalysator	T (°C)	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	DeNOx ¹ [%]	S _{NO} ¹ [%]	S _{NH₃} ¹ [%]	N ₂ O (vppm)
Fe-BEA (45 g/L)	350	28±2	32±2	26±2	93±2	81±8	8-12
Fe-BEA (45 g/L)	450	58±4	72±6	56±4	97±2	78±8	10-15
Fe-MFI (30 g/L)	350	30±4	34±4	28±4	94±2	81±5	9-10
Fe-MFI (30 g/L)	450	76±7	81±6	73±7	96±1	91±2	10-15

1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹

Hochdurchsatzuntersuchungen wurden bei Temperaturen von 350 °C und 450 °C durchgeführt. Immer wurde ein gegenüber der stöchiometrischen Umsetzung nach Gleichung 2.12 (stöchiometrisches Verhältnis 1:1) erhöhter Verbrauch von Ammoniak (ca. 20-40 vppm) gemessen. Auch an einem mit 90 g/L Fe-MFI-Zeolith (5,5 Ma. % Fe₂O₃, Si/Al = 25) beschichteten monolithischen Substrat (Zelldichte: 400 cpsi, Gesamtvolumen: 15 cm³), wie genutzt für „Gasphasenvergiftungen“ im Rahmen des „Scale-ups“² von Hochdurchsatzuntersuchungen, war ein überstöchiometrischer Umsatz von Ammoniak an jedem Temperaturpunkt messbar (vgl. Tab. 5-7, Abb. 5-13).

Tabelle 5-7: Aktivität eines monolithischen Fe-MFI-Zeolith-Katalysators (V_R = 15 ml, 90 g Zeolith/l); NH_{3,ein}/NO_{ein}=α=1; 1000 vppm NO, 1000·α vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂, 8 Vol.% O₂, N₂, GHSV=50000 h⁻¹

Temperatur	200 °C	250 °C	350 °C	450 °C
DeNOx (%)	3	13	68	87
X _{NH₃} (%)	5	17	77	97
X _{NO} (%)	4	14	69	87
S _{NO} (%)	k.A.	94	99	99
S _{NH₃} (%)	k.A.	73	89	90
NO _{2,aus} (vppm)	7	6	1	11
N ₂ O _{aus} (vppm)	3	4	4	0
α (DeNOx _{max})*	0.2 (6)	0.4 (22)	1 (68)	1.2 (94)
NH ₃ -Speicherfähigkeit ** (nml/g _{Kat})	17.9	12.8	7.9	3.3
DeNOx bei NH _{3,aus} = 25 vppm (%)	n.b.	≈ 18	≈ 63	≈ 94

* Verhältnis von NO_{ein}/NH_{3,ein}, bei dem die maximale DeNOx-Aktivität erzielt wird (in Klammern: DeNOx [%])

** nach Aktivitätsuntersuchung bei α=1.2 detektiert durch Stopp der NH₃-Dosierung und Bilanzierung [147]

¹ Der Terminus „DeNOx“ kennzeichnet in der Autoabgaskatalyse eine zur Stickstoffausbeute analoge Größe. Sie wird, da das Reaktionsprodukt Stickstoff der SCR-Reaktion im Austrittsstrom mit der genutzten Analytik nicht selbst quantifizierbar ist, durch die Bilanzierung über die im Eintrittsstrom und im Austrittsstrom detektierten Stickoxide berechnet (vgl. Anhang A7). In der NH₃-SCR-Reaktion führt eine unerwünschte Nebenreaktion im Reaktionssystem, die Direktoxidation von Ammoniak (Gl. 2.14), ebenso wie die selektive katalytische Reduktion zum Produkt Stickstoff. Der Anteil an Stickstoff, der aus dieser Nebenreaktion gebildet wird, bleibt in der Größe „DeNOx“ unberücksichtigt; diese kennzeichnet die Stickstoffausbeute aus der SCR-Reaktion. Die Selektivitäten S_{NH₃} und S_{NO} der Umsetzung von Ammoniak bzw. Stickstoffmonoxid zu Stickstoff werden als Quotient des DeNOx-Wertes und den jeweiligen Umsätzen erhalten.

² Dies bezeichnet die Überprüfung von Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen in größerem Maßstab bzw. größeren Reaktorvolumen.

Die Light-off-Kurven eines derartigen, monolithischen Katalysators bei gleichen Anteilen von Ammoniak und NO_x im Eintrittsstrom zeigt Abbildung 5-13(A). Die Nebenprodukte N₂O und NO₂ wurden am unvergifteten Katalysator nur in geringen Mengen von maximal 4 vppm N₂O (350 °C) bzw. 11 vppm NO₂ (450 °C) detektiert (vgl. auch Tab. 5-7).

Nach Huang et al. [189] kann das Geschwindigkeitsgesetz der NH₃-SCR-Reaktion bei Temperaturen über 300 °C mit einem simplen Potenzansatz der folgenden Form beschrieben werden:

$$r_{\text{NO}} = k [\text{NO}] [\text{O}_2]^{0.5} \quad (5.10)$$

Eine Reaktionsordnung von 0 in Bezug auf Ammoniak gilt allerdings nicht bei tiefen Temperaturen. Unterhalb von 300 °C wird eine Inhibierung der SCR-Aktivität mit höheren Ammoniakkonzentrationen im Eintrittsstrom beobachtet (vgl. Abb. 5-13B). Huang et al. berichten von einer Reaktionsordnung in Bezug auf Ammoniak von -0.11 bei 260 °C, andere Autoren haben noch niedrigere Reaktionsordnungen von bis zu -0.6, also eine noch stärkere Inhibierung, bei vergleichbaren Bedingungen gefunden [116]. Eine Schätzung der Katalysatoraktivität der hier untersuchten Fe-Zeolith-Katalysatoren bei niedrigen Ammoniakdurchbrüchen entsprechend der Betriebsweise im Fahrzeug (Regelung der Ammoniakdosierung nach dem Ammoniakdurchbruch, Zielwerte NH_{3,aus} = 15-25 vppm) kann nach Kröcher [110] aus den Resultaten einer Aktivitätsuntersuchung nach dem Prinzip der α -Titration³ (Abb. 5.13B) durch lineare Interpolation zwischen nächstliegenden Messwerten erhalten werden. Wie aus Abbildung 5-13(B) hervorgeht, war der Umsatz eines mit 90 g/L Fe-MFI-Zeolith beschichteten monolithischen Katalysators bei 350 °C gleich bleibend bei Restkonzentrationen von Ammoniak über 50 vppm im Austrittsstrom (α =NH₃/NO zwischen 0.8 und 1.2). Bei 250 °C wurde eine Inhibierung der Reduktionsaktivität mit steigendem Ammoniakanteil im Eintrittsstrom verzeichnet (vgl. auch Tab. 5-7).

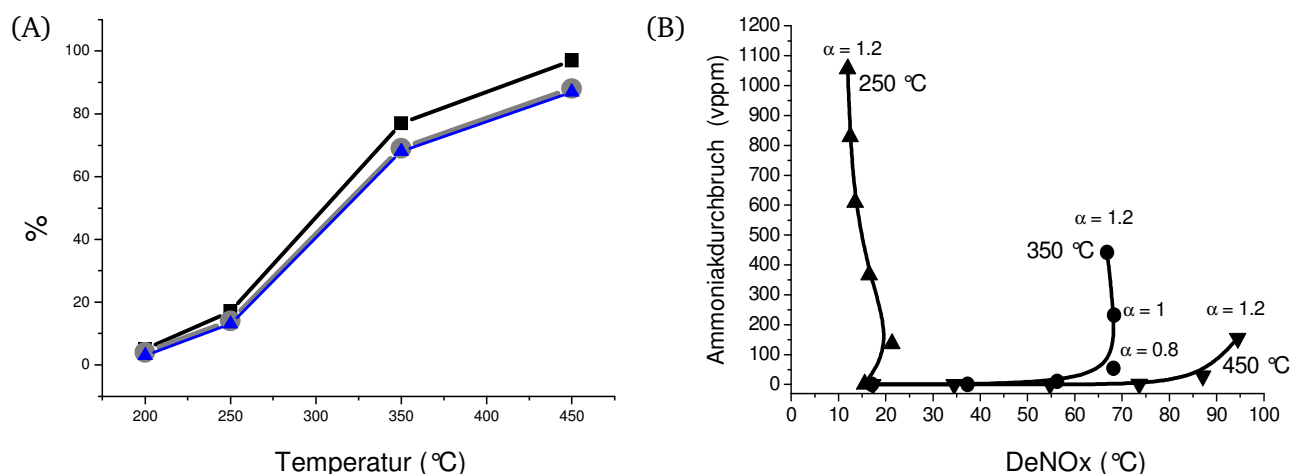


Abbildung 5-13: (A): Light-off Kurven des monolithischen Fe-MFI-SCR-Katalysators (400 cpsi, 90 g Zeolith/L_{Katvol.}, Si/Al=25) bei α =NH_{3,ein}/NO_{ein}=1 (je 1000 vppm); ■ NH₃-Umsatz, ● NO-Umsatz, ▲ DeNOx; (B): Ammoniakdurchbruch-DeNOx-Kurven³ des Fe-MFI-SCR-Katalysators; ▲ 250 °C, ◆ 350 °C, ▼ 450 °C; 1000 vppm NO, 200-1200 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂, 8 Vol.% O₂, N₂, GHSV=50000 h⁻¹

³ Der Begriff α -Titration kennzeichnet die Variation des Verhältnisses von NO zu NH₃ im Eintrittsstrom eines NH₃-SCR-Reaktors; meist wird dabei, entsprechend der Regelung industrieller SCR-Systeme, bei konstantem NO-Volumenstrom die zugeführte Menge Ammoniak variiert. Um aus diesem Experiment resultierende Informationen graphisch möglichst komprimiert darzustellen, hat sich in der Literatur die Darstellung der Resultate als Ammoniakdurchbruch-DeNOx-Kurve durchgesetzt. Dabei werden die abhängigen Variablen DeNOx (Y_{N2}) und Ammoniakdurchbruch (NH_{3,aus}) in Form mehrerer Isothermen bei fortlaufendem Verhältnis NO_{ein}/NH_{3,ein}= α gegeneinander aufgetragen. Aus einer derartigen Darstellung sind folgende Informationen zugänglich: Abhängigkeit der Aktivität vom Partialdruck von NH₃ im Eintrittsstrom und der Temperatur, Selektivität der Umsetzung von NH₃ an jedem Messpunkt, Aktivitätsverhalten bei niedrigen NH₃-Partialdrücken im Austrittsstrom als wichtige Information bezüglich der Regelung eines NH₃-SCR-Systems.

Eine hydrothermale Alterung⁴ bei 550 °C in feuchter Luft (5 Vol. % H₂O, 50 h, GHSV=50000 h⁻¹) zeigte keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators, der im Rahmen des Beschichtungsprozesses (vgl. Pkt. 4.3) bereits einer thermischen Nachbehandlung (550 °C, Luft, 24 h) unterzogen wurde. In einem Reaktionsgas, welches die Feedkomponenten Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid nicht enthielt, zeigte ein derartiger monolithischer Fe-MFI-SCR-Katalysator bei ansonsten gleichen Bedingungen eine erhöhte DeNO_x-Aktivität im Bereich mittlerer Temperaturen (z.B. 64 % gegenüber 42 % bei 300 °C; vgl. hierzu die im folgenden Abschnitt 5.4.2 gezeigten Abb. 5-20(B) und 5-20(D)).

Für Katalysatorcharakterisierungen wurden pulverförmige Fe-MFI-Katalysatoren mittels einer „Incipient Wetness“-Prozedur vergiftet (vgl. Pkt. 4.4). An diesen wurden orientierende, transiente Aktivitätsuntersuchungen im wasser-, kohlendioxid- und kohlenmonoxidfreien Abgas durchgeführt, um auf Konsistenz der Wirkung anorganischer Additive zu Resultaten an monolithischen Katalysatoren zu prüfen. Die Light-off-Temperatur des unvergifteten Fe-MFI-Katalysators im Pulverreaktor lag bei ca. 290 °C (vgl. graphische Repräsentation z.B. in Abb. 5-25). Auch in dieser Reaktionsgeometrie war ein gegenüber der stöchiometrischen Umsetzung im Verhältnis 1:1 erhöhter Verbrauch von Ammoniak gegenüber Stickstoffmonoxid ab einer Temperatur von ca. 225 °C festzustellen. Die Produktion von Lachgas und Stickstoffdioxid war niedrig und überstieg bei keiner Temperatur 8 vppm (N₂O) bzw. 5 vppm (NO₂). DeNO_x-Werte entsprachen weitgehend dem NO-Umsatz (Δ_{\max} = 3 %).

5.3.2 Charakterisierung und Kenndaten des unvergifteten, pulverförmigen Fe-MFI-SCR-Katalysators

Die folgenden Untersuchungen wurden an einem pulverförmigen Fe-MFI-Katalysator durchgeführt, der vor Einsatz für Charakterisierungen mit Wasser imprägniert und anschließend im Ofen kalziniert (550 °C, ruhende Luft, 24 h) wurde. Somit entspricht die Vorbehandlung des Katalysators derjenigen von mittels „Incipient-Wetness“ mit Katalysatorgiften belasteten pulverförmigen Katalysatoren, welche in den folgenden Kapiteln 5.3.3 bis 5.3.7 diskutiert werden.

Ein in der Literatur häufig genannter [39] thermischer Alterungsmechanismus für Metall/Zeolith-Katalysatoren in der Abgaskatalyse ist die Migration niedermolekularer Metallzentren aus kationischen Positionen, einhergehend mit der Bildung von Metalloxidclustern, also ein Rückgang der Metalldispersität. Wie in Punkt 2.7 beschrieben wurde, ist die Struktur und die Molekularität der aktiven Metallzentren in der SCR-Reaktion bisher nicht vollständig geklärt. Nach Brückner et al. [162] tragen sowohl niedermolekulare Zentren (n= 1-8) wie auch nanoskalige Eisenoxidcluster im Mikroporensystem zur Gesamtaktivität bei. Größere Hämatitcluster werden jedoch als inaktiv in der SCR-Reaktion angesehen. Insbesondere für eine hohe Tieftemperaturaktivität der Katalysatoren ist nach Literaturdaten eine möglichst hohe Dispersität von Eisen vorteilhaft. Die etablierteste Methode für die Evaluierung der Dispersität von Eisen im zeolithischen Wirtsgitter ist die EPR-Spektroskopie, die eine semi-quantitative Analyse auch von niedermolekularen Eisenspezies und deren Koordination erlaubt [162]. Der hohe Eisengehalt der hier untersuchten Proben erlaubte die Anwendung dieser Methode jedoch nicht, weshalb die qualitative Methode der UV-VIS-Spektroskopie (Abb. 5-14A) genutzt wurde. Im Bereich niedriger Wellenlängen (< 400 nm) werden LMCT („ligand to metal charge transfer“)-Übergänge niedermolekularer Fe-Spezies erwartet, während im Bereich hoher Wellenlängen elektronische d-d Übergänge oxidischer Hämatitcluster gefunden werden. Wie vorgeschlagen von Grünert und Schwidder [116] wurde das Spektrum in 6 Gauß-Kurven entsprechend den im Anhang (Pkt.7.5.1, S.126) gegebenen elektronischen Übergängen entfaltet (Software: Origin 7.0). Das Flächenverhältnis der erhaltenen Gaußkurven in den Bereichen < 300 nm (isolierte Eisenspezies), 300 nm < 1 < 400 nm (Oligomere) und > 400 nm (oxidische Cluster) dient als qualitatives Maß für die Dispersität von Eisen. Es beträgt am unvergifteten Katalysator 0.29 : 0.34 : 0.37. Dass ein Teil des Eisens im genutzten, industriellen zeolithischen Katalysator in Form aggregierter, kristalliner Hämatit-

⁴ Unter einer hydrothermalen Alterung wird im Kontext der Abgasnachbehandlung die Belastung von Katalysatoren mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur verstanden.

partikel vorlag, wird auch aus dem Röntgendiffraktogramm des Katalysators deutlich (Abb. 5-15). In Abbildung 5-14(B) ist das Reduktionsprofil des Katalysators bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit H_2 gezeigt. Nach Literaturangaben werden dabei (meist überlagerte) Signale entsprechend der Reduktionssequenz $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$ erwartet. An $\alpha-Fe_2O_3$ wird Stufe 1 der Reduktionssequenz bereits bei Temperaturen unterhalb von 400 °C beobachtet [116]. An Fe-Zeolithen erfolgt die Reduktion erst bei höheren Temperaturen [116]. Zugrunde liegende Reduktionskinetiken sind neben der Struktur des Zeolithen auch abhängig von Partikelgrößen und Defektdichten [116].

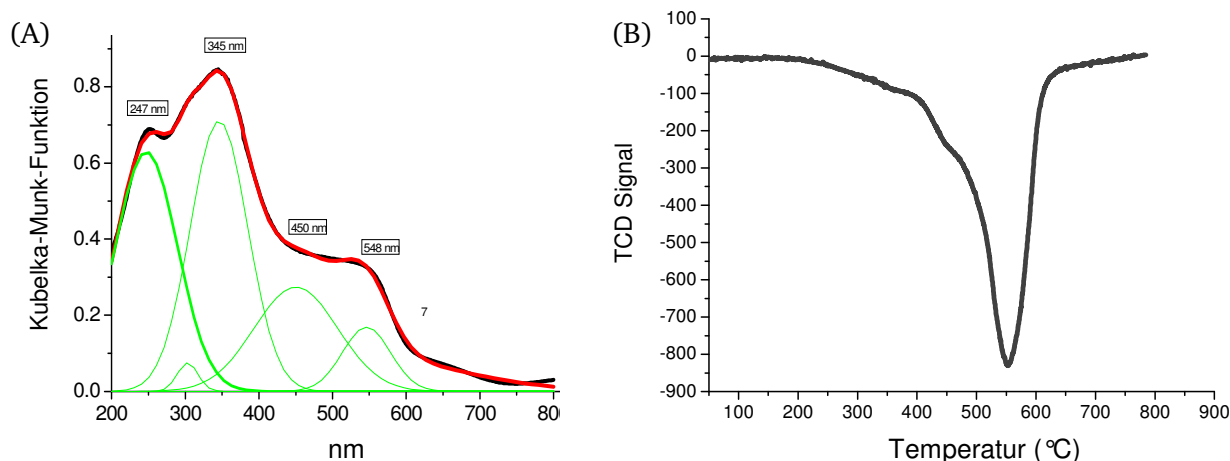


Abbildung 5-14: (A): UV-Vis-DRS Spektrum des unvergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysators;
(B): Temperatur-Programmierte Reduktion von einem unvergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysator mit H_2 .

In der Literatur gegebene Reduktionstemperaturen bei zu der hier angewendeten experimentellen Vorgehensweise ähnlichen Bedingungen sind 470°C [116] bis 480°C [111] für Stufe 1 der Reduktionssequenz und 570 bis 600 °C für Stufe 2 der Reduktionssequenz. Die beobachtete Schulter bei 450 °C wird hier der Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 , der Peak bei 555 °C der Bildung von Fe^0 zugeschrieben. Der Gesamtverbrauch an Wasserstoff entsprach ungefähr einem Verhältnis von $H/Fe=2.9$; Eisen war nahezu vollständig reduzierbar.

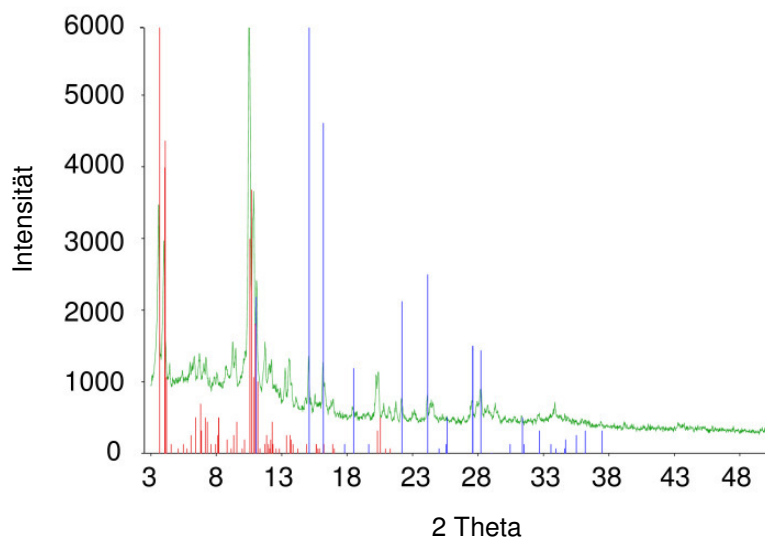


Abbildung 5-15: Pulverdiffraktogramm (grün) des Fe-MFI-Zeolithen; Reflexe von Fe_2O_3 (blau) und ZSM-5 (rot, bis 2 Theta = 20) laut Datenbank..

Der hier genutzte Fe-Zeolith-Katalysator weist einen Eisengehalt von ca. 4.3 Ma. % Eisen (5.5 Ma. % Fe_2O_3) auf. Damit handelt es sich um einen „Über-ausgetauschten Zeolithen“. Der Eisenanteil ist höher als die theoretische Eisenmenge, die im Sinn eines Ionenaustauschs entsprechend dem Si/Al-Verhältnis von 25 im Wirtsgitter eingelagert werden kann (die theoretische Austauschkapazität entspricht ca. 1.2

Ma. % Fe als Fe^{3+} , $\text{Si/Fe}=75$). Trotz des Fe-Überschusses in den Materialien ist aufgrund des Vorliegens aggregierter Hämatitpartikel nicht davon auszugehen, dass die volle Austauschkapazität des Zeolithen durch Fe-Spezies auch genutzt wird. Ionenaustauschreaktionen (Fe gegen NH_4^+ oder H^+ im Precursormaterial) in Zeolithen sind einerseits Gleichgewichtsreaktionen, andererseits ist bei den industriell genutzten Verfahren des Festkörperionenaustauschs oder beim wässrigen Ionenaustausch die Diffusion von Eisen-Ionen in die Kavitäten des zeolithischen Mikroporensystems ein langsamer Prozess und die Hydrolyse und folgende Fällung von Eisenionen eine schnelle Nebenreaktion. Spezielle Präparationsverfahren zur Ausnutzung der vollen Austauschkapazität des Wirtsgitters bei der Präparation von Fe-Zeolith-Katalysatoren sind Gegenstand aktueller Forschung [182].

In Analogie zu CO - bzw. H_2 -Chemisorptionsuntersuchungen an Metall/Träger-Katalysatoren haben Iwasaki et al. [183] die temperaturprogrammierte Desorption von NO_2 von Fe-Zeolith-Katalysatoren als Methode vorgeschlagen, um die Zahl der in der SCR-Reaktion aktiven Fe-Zentren zu messen. Wie bereits in Pkt. 2.7 diskutiert, reagiert Stickstoffmonoxid im sauerstofffreien Gasstrom kaum mit einem Fe-Zeolith-Katalysator. Nur in sauerstoffhaltigen Abgasen erfolgt die Sorption in Form von Nitrit- und Nitratspezies. Die Oxidation von NO zu NO_2 gilt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der SCR-Reaktion im Tieftemperaturbereich (vgl. Abb. 2-15; [121]). Nach Iwasaki et al. [183] korreliert die Intensität des Hochtemperaturpeaks (nach Iwasaki bei 613 K) bei der temperaturprogrammierten Desorption von Stickstoffdioxid annähernd linear mit der Zahl der in der SCR-Reaktion aktiven Fe^{3+} -Zentren. Eine breite Desorptionsbande bei ca. 473 K wird der Physisorption von NO_2 am zeolithischen Wirtsgitter zugeschrieben [183]. Nach Resultaten der NO_2 -TPD (Abb. 5-16A) wurden ca. 2.6 nml $\text{NO}_2/\text{g}_{\text{Kat}}$ bei einer Temperatur von 50 °C an aktiven Fe-Zentren adsorbiert (vgl. Pkt. 2.7). Eine Unsicherheit von 10 % ($\pm 0.3 \text{ nml/g}_{\text{Kat}}$) soll in Folge der vorgenommenen Dekonvolution einkalkuliert werden. Das Maximum des Hochtemperaturpeaks lag bei ca. 295 °C (568 K) und somit ca. 45 K unter der von Iwasaki angegebenen Temperatur T_{max} . Dies kann auf eine unterschiedliche thermische Stabilität der Adsorbate hindeuten. Die Desorptionskinetik wird aber auch durch Katalysatoreigenschaften wie z.B. Partikelgrößen und den Eisengehalt bestimmt. Bei Sachtler et al. [93] beträgt T_{max} bei der temperaturprogrammierten Desorption von NO_2 von Fe-Zeolithen wie in dieser Arbeit ca. 300 °C. Iwasaki nutzte Fe-Zeolithe mit einem Eisengehalt von maximal 1 Ma. % (hier: 4.3 Ma. %).

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak vom Fe-Zeolith-Katalysator illustriert Abbildung 5-16(B). Die Ammoniakspeicherkapazität und somit mittelbar die Katalysatoracidität wird anhand der Integration des Desorptionssignals über die Messzeit bewertet. Die Identifikation unterschiedlicher Desorptionspeaks (z.B. brønstedt-acid gebundener Ammoniak, lewis-acid gebundener Ammoniak) war mittels der angewendeten Methodik nicht möglich. Es wurden ähnlich breite Desorptionssignale wie von Cheng et al. (vgl. Abb. 2-16; [11]) erhalten.

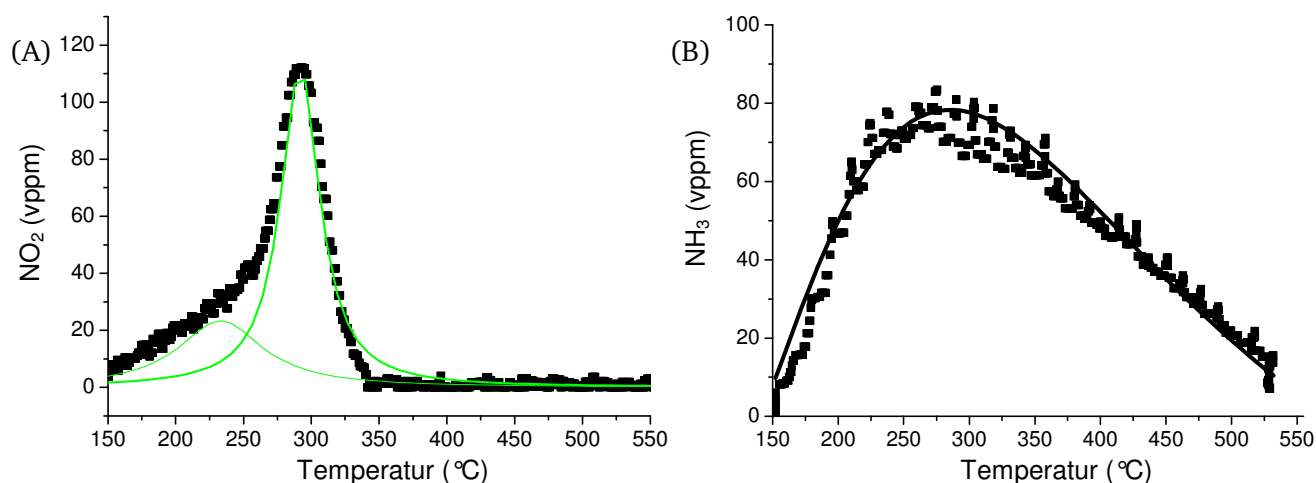


Abbildung 5-16: (A): Temperaturprogrammierte Desorption von NO_2 ;
(B): Temperaturprogrammierte Desorption von NH_3 von einem unvergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysator.

Für die Aktivität und Deaktivierung von etablierten NH_3 -SCR-Katalysatoren auf Basis des Vanadiums ist die Katalysatoracidität und (resultierend) die Ammoniakspeicherfähigkeit der Katalysatoren ein entscheidender Faktor. Mit steigender Ammoniakspeicherfähigkeit werden aktivere Katalysatoren erhalten. Die Absättigung brønstedtacidischer Vanadiumhydroxylzentren durch basische Metalle (Na, K, Ca,...) bewirkt starke Deaktivierung [139]. Qi et al. haben vorgeschlagen, deaktivierende Wirkungen von anorganischen Giften auf Fe-Zeolithe analog zu deren untersuchter Wirkung auf vanadiumbasierte Materialien anzunehmen. Kröcher et al. haben im Gegensatz dazu die Notwendigkeit einer Aktivierung von Ammoniak an aciden Zentren des Wirtsgitters und einen bedeutenden Einfluss der Ammoniakspeicherkapazitäten auf die Aktivität von Fe-Zeolith-Katalysatoren bestritten [138,184]. Tabelle 5-8 zeigt Kenndaten des unvergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysators als Referenzdaten für Katalysatorcharakterisierungen vergifteter Materialien.

Tabelle 5-8: Kenndaten eines unvergifteten, pulverförmigen Fe-MFI(ZSM-5)-SCR-Katalysators

Methode	Messgröße	Wert
NH_3 -TPD (150-450 °C)	NH_3 -Speicherkapazität	$11.5 \pm 1 \text{ nml/g}_{\text{Kat}}$
NO_2 -TPD (Peak: 295 °C)	NO_2 -Speicherfähigkeit bei 50 °C	$2.6 \text{ nml} \pm 0.3 \text{ nml/g}_{\text{Kat}}$
H_2 -TPR	H_2 -Verbrauch (H/Fe)	2.9
UV-VIS	Dispersität von Eisen (s.Text)	0.29 : 0.34 : 0.37
N_2 -Physisorption	BET-Oberfläche	$308 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$
N_2 -Physisorption	Mikroporen-Oberfläche*	$524 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$

* Horvath-Kavazoe-Auswertung

Dealuminierung, das heißt die Migration von tetraedrisch koordiniertem Aluminium aus dem Wirtsgitter, gilt als ein weiterer bedeutender thermischer Alterungsmechanismus von Metall/Zeolith-Katalysatoren [39]. Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des genutzten Fe-MFI-Katalysators (und vergifteter Katalysatoren) ist im Anhang (Pkt. 7.5.4, S.129) gegeben.

5.3.3 Zur Bewertung der Selektivität vergifteter Katalysatoren in Hochdurchsatzuntersuchungen

Abbildung 5-17 zeigt, in Abhängigkeit vom detektierten NO -Umsatz, die Selektivitäten der Umsetzung von Ammoniak mit NO_x zu Stickstoff über jeweils eine sowohl mit unvergifteten als auch mit vergifteten Fe-MFI- und Fe-BEA-SCR-Katalysatoren beschichtete Katalysatorbibliothek.

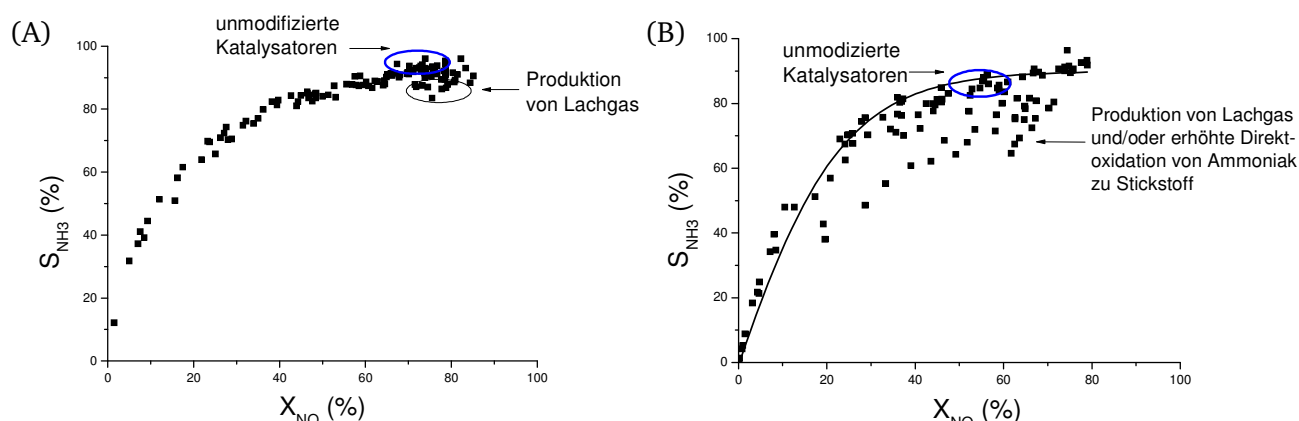


Abbildung 5-17: Selektivitäten der Umsetzung von Ammoniak zu Stickstoff mit NO_x über jeweils eine Katalysatorbibliothek

(A): Fe-MFI(ZSM-5), 450 °C, (B): Fe-BEA(Beta), 450 °C

1000 vppm NO , 1000 vppm NH_3 , 1000 vppm CO , 5 Vol.% CO_2 , 5 Vol.% H_2O , 8 Vol.% O_2 , N_2 ; GHSV: 50000 h^{-1} .

Besonders am Fe-BEA-Katalysator wurde eine bestimmten Additiven zuzuordnende erhöhte Produktion von Lachgas und ein im Vergleich zum unvergifteten Katalysator erhöhter Ammoniakkonsum, potentiell in Folge der Direktoxidation zu Stickstoff nach Gleichung 2.14, gemessen (Abb. 5-17B). In

niedrigen Umsatzbereichen ($X_{\text{NO}} < 30\%$) wurden niedrige Selektivitäten in Bezug auf Ammoniak immer an allen Katalysatoren, unabhängig von der Natur der Additive, verzeichnet. In den folgenden Abschnitten 5.3.4 bis 5.3.8 wird nur dann von einer Wirkung eines Additivs auf die Katalysatorselektivität gesprochen, wenn entweder erhöhte Mengen (detektierbarer) Nebenprodukte (z.B. N_2O) im entsprechenden Austrittsstrom vorlagen oder aber ein erhöhter Verbrauch von Ammoniak (in Folge der Direktoxidation zu Stickstoff, nicht direkt nachweisbar mit der genutzten FTIR-Analytik) auch bei einem NO-Umsatz detektiert wurde, bei dem Vergleichsdaten zum unvergifteten Katalysator vorhanden sind.

5.3.4 Katalysatordeaktivierung durch Alkalimetalle

Im Rahmen von Hochdurchsatzuntersuchungen erfolgte die Belastung eines Fe-Zeolith-Washcoats mit Alkalimetallen durch nasschemische Durchtränkung der Einzelkanäle „Multichannelreaktors“ mit wässrigen Lösungen der Metallnitratre. Aus einer derartigen Belastung resultierte sowohl im Fall des Fe-MFI- wie auch des Fe-BEA-Zeolithen einer Katalysatordeaktivierung. In Abbildung 5-18 sind die Mittelwerte der relativen DeNOx-Aktivitäten (DeNOx vergiftet/DeNOx unvergiftet) aufgetragen, die aus jeweils zwei bis vier Wiederholungsexperimenten erhalten wurden. Standardabweichungen um diese Mittelwerte sind für Experimente bei einer Nenntemperatur von 450 °C gegeben.

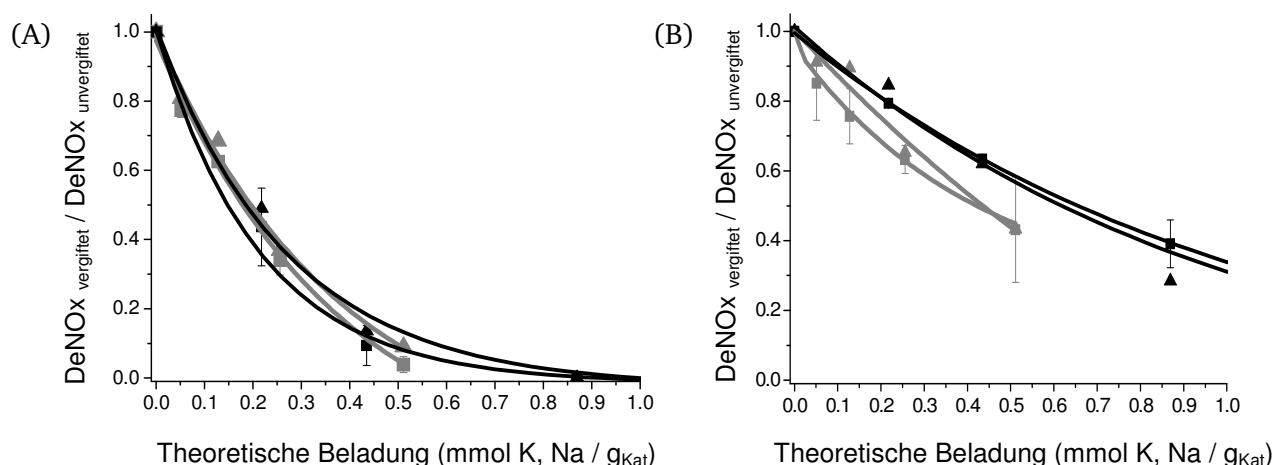


Abbildung 5-18: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; (A): Fe-BEA; (B): Fe-MFI;
 ▲ NaNO_3 , 450 °C, ■ NaNO_3 , 350 °C, ■ KNO_3 , 350 °C, ▲ KNO_3 , 450 °C;
 1000 vppm NO, 1000 vppm NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV: 50000 h^{-1} .

Fe-BEA-Katalysatoren, die mit 2 Ma. % Kalium ($\approx 0.5 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$) bzw. 2 Ma. % Natrium ($\approx 0.9 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$) belastet wurden, zeigten sowohl bei Messtemperaturen von 350 °C als auch bei 450 °C in Hochdurchsatzgeometrie nur noch geringe Restaktivität in der NH_3 -SCR-Reaktion. Am Fe-MFI-Zeolith blieben bei diesen Gehalten im Mittel Restaktivitäten von 40 % (1 Ma. % K) bzw. 30-45 % (2 Ma. % Na) erhalten. Eine über Messwerte am unvergifteten Katalysator hinausgehende Produktion von Nebenprodukten (Lachgas, Stickstoffdioxid) wurde nicht verzeichnet.

Experimente im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen⁵ bestätigten die Ergebnisse Letzterer. Abbildung 5-19 zeigt Resultate an monolithischen Fe-MFI-Katalysatoren ($V_{\text{ges}} = 15 \text{ cm}^3$, 400 cpsi) mit einem Zeolithgehalt von 30 g/L Gesamtvolumen⁶. Die Katalysatorvergiftung erfolgte

⁵ Bezeichnet die Überprüfung von Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen in größerem Maßstab bzw. größeren Reaktorvolumen.

⁶ Monolithische Katalysatoren mit diesem Zeolithgehalt wurden nur zu einem frühen Zeitpunkt der Untersuchungen für Gasphasenalterungen genutzt. Das Messprinzip der α -Titration wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht angewendet, ein Ammoniakdurchbruch von 25 vppm wurde manuell eingestellt. Spätere und in der Folge gezeigte Gasphasenvergiftungen bauen auf monolithischen Substraten mit einem Zeolithgehalt von 90 g/L Gesamtvolumen auf (vgl auch Pkt. 5.4.1).

dabei entsprechend dem „Gasphasenverfahren“; Kalium und Natrium wurden als Produkte der thermischen Zersetzung von KNO_3 bzw. NaNO_3 vor dem Katalysator (im feuchten Gasstrom bei einer Temperatur von 550 °C, vgl. Pkt. 4.4.4, S.39) durch den Katalysator durchgesetzt.

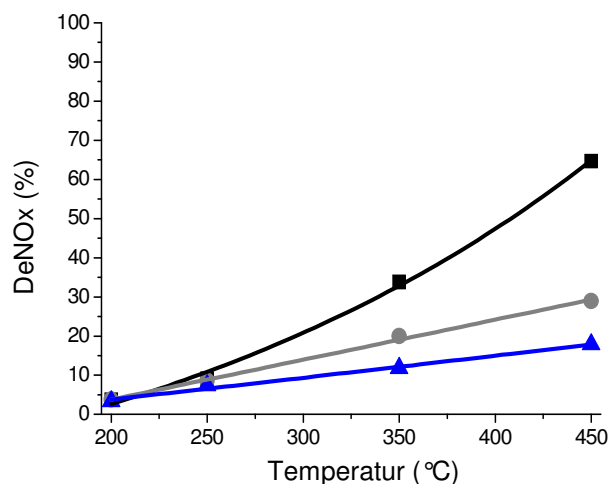


Abbildung 5-19: Light-off-Kurven von unter Anwendung des „Gasphasenverfahrens“ (s. Pkt. 4.4.4) mit Alkalimetallen belasteten Fe-MFI-Katalysatoren ($30 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{l}_{\text{Gesamtvol.}}$);
 ■ unvergiftet, ● 0.2 Ma. % Natrium (RFA), ▲ 2.4 Ma. % Kalium (RFA)
 1000 vppm NO, $\text{NH}_{3,\text{aus}} = 25 \text{ vppm}$, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV: 50000 h^{-1}

Als Ergänzung zur Gasphasenvergiftung von monolithischen Substraten mit einem relativ niedrigen Zeolithgehalt wurde zudem ein entsprechender monolithischer ($V_{\text{ges}} = 15 \text{ cm}^3$, 400 cpsi) Katalysator mit einem Zeolithgehalt von 90 g/L mittels nasschemischer Imprägnierung mit 1.1 Ma. % (0.27 mmol/g_{Kat}) Kalium belastet. Auch dieser zeigte Aktivitätsverluste. In Abbildung 5-20(A) sind Resultate der Variation der Konzentration von Ammoniak im Eintrittsstrom an diesem Substrat gezeigt. Im Gegensatz zum unvergifteten Katalysator (vgl. Abb. 5-13B) erreichte der mit Kalium belastete Katalysator bei Messtemperaturen über 300 °C die maximale DeNO_x-Aktivität erst bei Ammoniakdurchbrüchen von ca. 300-400 vppm. Die deaktivierende Wirkung von Kalium war in diesem Temperaturbereich also bei niedrigen Ammoniakdurchbrüchen stärker ausgeprägt als bei Dosierung gleicher Anteile des Oxidations- und des Reduktionsmittels (vgl. auch Abb. 5-20 C).

Ein gleich behandelter $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ -Katalysator, also das gegenwärtig etablierte Katalysatorsystem für diese Reaktion, zeigte bei entsprechender Belastung mit Kalium einen fast vollständigen Aktivitätsverlust (Abb. 5-20(A), Daten entstammen der Arbeit von Klimczak [147]). Somit können an Fe-MFI-SCR-Katalysatoren zwar in Folge der Belastung mit Alkalimetallen Aktivitätsverluste beobachtet werden, die Resistenz des Katalysatorsystems gegen Kalium ist jedoch höher als die etablierter Katalysatorsysteme auf Basis des Vanadiums. Die resultierenden Light-off-Kurven zeigen die Abbildungen 5-20 B bis 5-20 D. Die aktivitätsmindernde Wirkung des Kaliums wurde auch dann detektiert, wenn der Eintrittsstrom die Komponenten Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (in Analogie zu Aktivitätstests an Pulverkatalysatoren) nicht enthielt (Abb. 5-20D).

Wie ersichtlich aus den Abbildungen 5-19 und 5-20 wurde eine Katalysatordeaktivierung durch Kalium und Natrium bei Untersuchungen im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen⁷ allerdings nicht im Temperaturbereich unterhalb 250 °C gefunden. Ein derartiges Verhalten ist zum Beispiel dann zu erwarten, wenn der Transport der Reaktanden im Porensystem des Katalysators durch Belastung mit dem Additiv (z.B. in Folge von „Coking“, vgl. Pkt. 2.2) erschwert wird, ohne dass es zur Blockade von Aktivzentren kommt. Dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei niedrigeren Temperaturen als im Fall des unmodifizierten Katalysators durch den Stofftransport beeinflusst bzw. limitiert.

⁷ Dies bezeichnet die Überprüfung von Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen in größerem Maßstab bzw. größeren Reaktorvolumen.

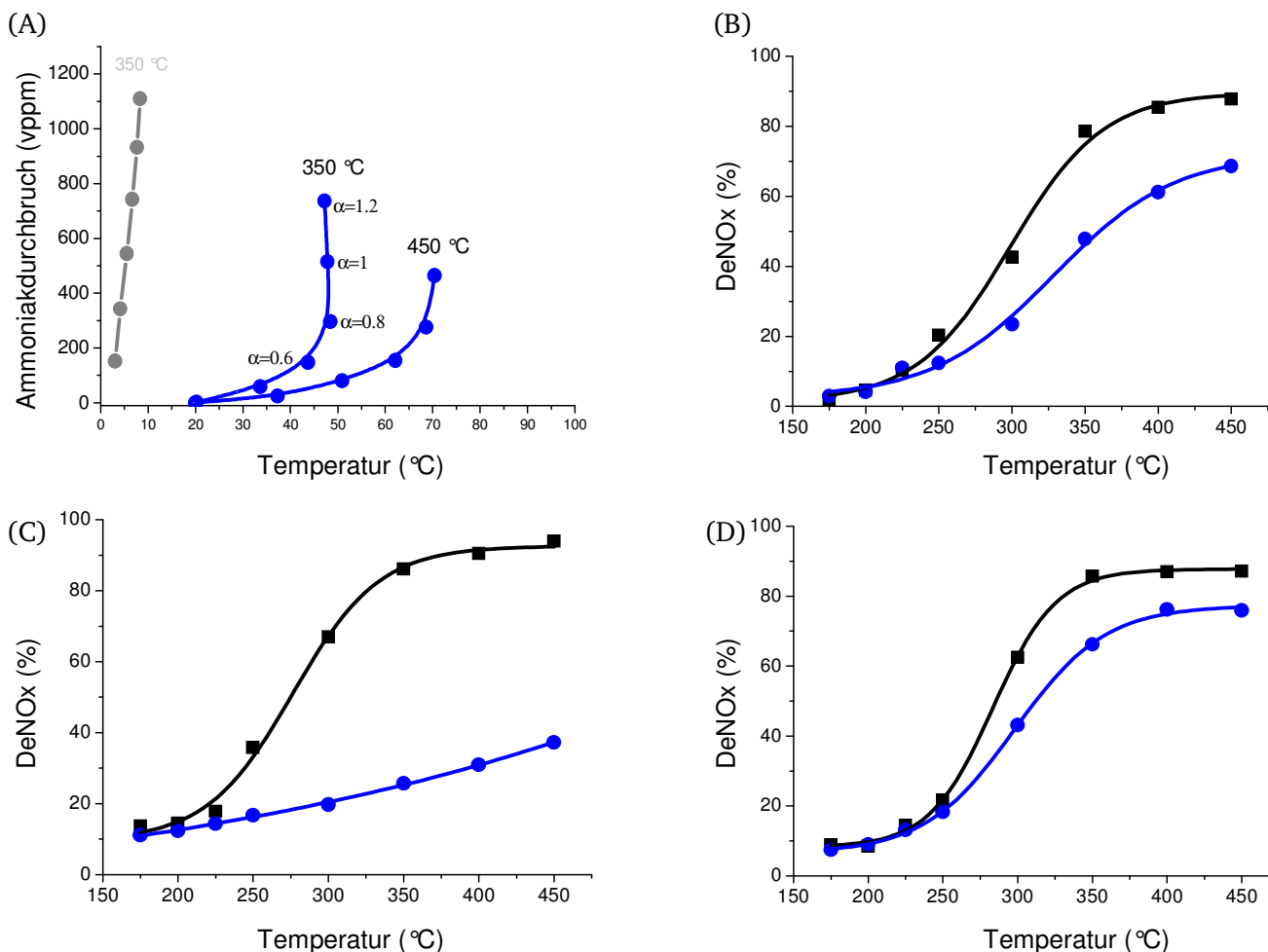


Abbildung 5-20: Aktivität eines durch Kurzzeitimprägnierung mit 1.1 Ma. % Kalium belasteten Fe-MFI-Katalysators; ■ Fe-MFI, imprägniert mit Wasser, ● Fe-MFI, 1.1 Ma. % K, ● V₂O₅-WO₃/TiO₂, 1.2 Ma. % K (A): ausgewählte Resultate der α -Titration, 200-1200 vppm NH₃, (B)-(D): Light-off-Kurven bei (B): NH_{3,ein}=NO_{ein}= α =1000 vppm, (C): NH_{3,aus} = 25 vppm, (D): Ersatz von H₂O_{ein}, CO_{ein} und CO_{2,ein} gegen N₂, α =1; 1000 vppm NO, NH₃, (1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂), 8 Vol.% O₂, N₂, GHSV: 50000 h⁻¹.

Bei Aktivitätsuntersuchungen an pulverförmigen Katalysatoren war eine Deaktivierung eines Fe-Zeolith-SCR-Katalysators infolge der Belastung mit Kalium (und Natrium), im Widerspruch zu Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen und entsprechend dem Tieftemperaturverhalten vergifteter Katalysatoren im Rahmen des „Scale-ups“, nicht belegbar (Abb. 5-21).

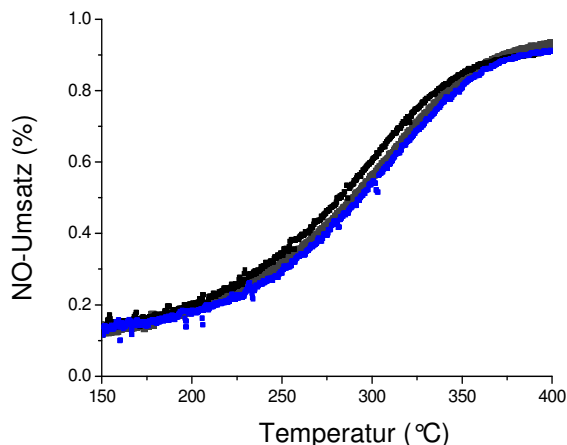


Abbildung 5-21: Aktivitätsuntersuchung vergifteter Pulverkatalysatoren, ■ unvergiftet, ■ 0.3 mmol K/g_{Kat} (1.1 Ma. %, RFA), ■ 0.3 mmol Na/g_{Kat}; 75 mg Katalysator, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 7 Vol. % O₂, N₂, F=600 ml/min.

Diese katalytischen Tests (Abb. 5-21) wurden bei einem Verhältnis von NH₃ zu NO im Eintrittsstrom von $\alpha=1$ durchgeführt. Eine Produktion von Lachgas oder Stickstoffdioxid über 10 vppm wurde, wie auch in anderen Reaktorsystemen und am unvergifteten Katalysator, nicht verzeichnet.

Ausgewählte Resultate an mit Kalium und Natrium belasteten Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie bei einer Gasgeschwindigkeit von 50000 h⁻¹ und einer Temperatur von 350 °C sind in Tabelle 5-9 gegeben.

Tabelle 5-9: Aktivitätsdaten in Hochdurchsatzuntersuchungen bei Belastung mit Natrium und Kalium, 350 °C, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹

Katalysator*	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O [vppm]	DeNOx [%]	DeNOx relativ
Fe-MFI_MC30_PIW	30±4	34±4	94±4	81±5	9-12	28±4	-
1Na_Fe-MFI_MC30_PIW	19±1	22±2	90±2	78±2	10-12	17±1	0.61
1K_Fe-MFI_MC30_PIW	20±1	24±1	90±2	75±2	9-11	18±2	0.63
2K_Fe-MFI_MC30_PIW	14±2	18±2	86±2	67±2	9	12±2	0.43

* Alle Gehaltsangaben in Bezug auf Hochdurchsatzexperimente sind theoretische Werte.

Eine Übersicht über Resultate von Versuchen, die zur Überprüfung von Hochdurchsatzuntersuchungen in größerem Maßstab bzw. unter Nutzung größerer Reaktorvolumina und höherer Katalysatormassen durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 5-10. Es sind sowohl Untersuchungen von mittels der Methode der Gasphasenvergiftung(GP) wie auch von mittels „Incipient Wetness“(IW) mit anorganischen Additiven belasteten Katalysatoren gezeigt. Als Vergleich zu Resultaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen dient der in der letzten Spalte der Tabelle in Klammern gegebene Wert. Dieser Wert für die relative DeNO_x-Aktivität in Hochdurchsatzgeometrie wurde aus der Gehaltsvariation bei entsprechenden Bedingungen (vgl. Abbildung 5-18 B) durch lineare Interpolation zwischen nächstliegenden Werten erhalten.

Tabelle 5-10: Aktivitäten monolithischer („Scale-up“) und pulverförmigen Fe-MFI-Katalysatoren, belastet mit K/Na, 350 °C, 1000 vppm NO, NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹ (Monolithe)

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O [vppm]	DeNOx [%]	DeNOx relativ
2.4K_Fe-MFI_M30_GP*/**	13	14	93	94	8	12	0.48 (k.A)**
0.2Na_Fe-MFI_M30_GP*/**	20	21	99	98	6	20	0.8 (k.A)**
1.1K_Fe-MFI_M90_KI*	50	54	99	98	3	48	0.61 (0.6)
1.1K_Fe-MFI_P_IW*/***	87	94	99	91	5	86	0.99 (0.6)
0.6Na_Fe-MFI_P_IW***	87	95	99	90	6	86	0.99 (0.7)

* Gehaltsdetektion: RFA, ** Aktivitätsuntersuchung bei NH_{3,aus}=25 vppm, *** theor. Gehalt 0.3 mmol/g_{Kat}, exp. Bed.: vgl. 4.6.3

Im Folgenden sind Resultate von Katalysatorcharakterisierungen der pulverförmigen, mit Kalium bzw. Natrium belasteten Katalysatoren gegeben, die im Reaktionssystem des genutzten Pulverreaktors keine Aktivitätsverluste zeigten.

Da UV-VIS-Spektrum (Abb.5-22) des mit Kalium belasteten Fe-MFI-Katalysators zeigt im Vergleich zum unvergifteten Katalysator tendenziell höhere relative Intensitäten im Bereich niedriger Wellenlängen, wo LMCT-Übergänge („ligand to metal charge transfer“) niedermolekularer Fe-Spezies erwartet werden. Eine Migration von Eisen aus kationischen Positionen des Wirtsgitters, resultierend in der Bildung von Eisenoxidclustern und somit verringerter Metallocdispersität, scheint also nicht vorzuliegen. Eine solche würde auch dann erwartet, wenn ein Ionenaustausch von Eisen gegen Kalium stattfände. Der natriumhaltige Fe-MFI-Katalysator wurde mit dieser Methode nicht untersucht, jedoch hat Pieterse

[40] eine stabilisierende Wirkung des Natriums auf die Dispersität von Fe in Fe-Zeolith-Katalysatoren bei thermischer Belastung letzterer formuliert.

Auch das Desorptionsprofil von Stickstoffdioxid in der temperaturprogrammierten Desorption, bei der die Intensität des Hochtemperaturpeaks nach Iwasaki [183] als Maß für die Zahl aktiver Eisenzentren genutzt werden kann, zeigte keine Änderung im Vergleich zum unbelasteten Katalysator.

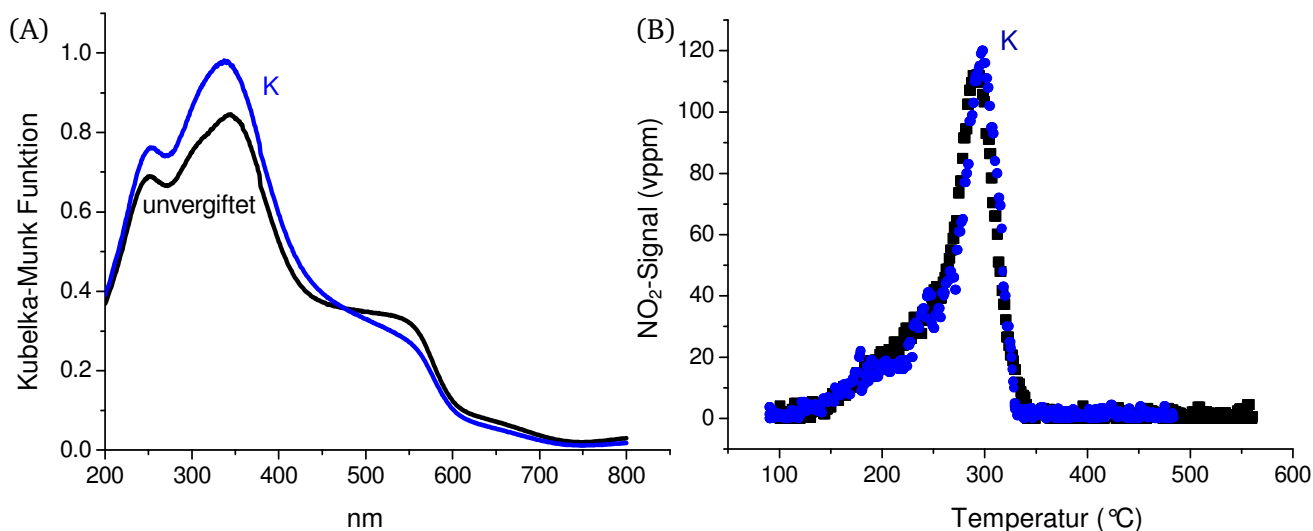


Abbildung 5-22: (A): UV-Vis-DRS Spektrum des unvergifteten (schwarz) und des mit 1.1 Ma.% K (blau) belasteten Fe-MFI-SCR-Katalysators;
(B): Temperaturprogrammierte Desorption von NO₂; ■ unvergiftet, ● 1.1 Ma. % Kalium.

Kristalline, kalium- bzw. natriumhaltige Phasen konnten in den Röntgendiffraktogrammen (nicht gezeigt) der entsprechenden pulverförmigen Katalysatoren nicht identifiziert werden. Ebenso wurden in der temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff (nicht gezeigt) jeweils den unvergifteten Proben entsprechende Reduktionsprofile gefunden.

Aus der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak wurde ein Rückgang der Ammoniak-speicherfähigkeit, somit mittelbar der Katalysatoracidität, der kalium- und natriumbelasteten Fe-MFI-SCR-Katalysatoren deutlich (Abb. 5-23). Die Oberflächenacidität von mit jeweils 2 Ma. % Kalium und Calcium belasteten Fe-BEA-Katalysatoren wurde durch Sorption von Pyridin als Sondenmolekül (100 °C, 1 h, 1 Vol.% Pyridin) und folgender ex-situ Untersuchung der Adsorbate mittels DRIFTS-Spektroskopie untersucht. Pyridin weist einen kinetischen Durchmesser von ca. 6 Å auf [185] und wird nur langsam in das Mikroporensystem eines Zeolithen ($d_p(\text{Beta}) \approx 7 \text{ Å}$) transportiert, so dass diese Methode vor allem die Katalysatoracidität an Kornoberflächen wiedergibt. Dabei werden in der Region der N-H Deformationsschwingungen ($1300\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) Signale bei 1540 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} Pyridinium-Ionen (PyH^+) zugeordnet, die an brønstedt-acide Zentren des Zeolithgitters gebunden sind. Signale bei 1455 cm^{-1} und 1621 cm^{-1} werden koordinativ an lewis-aciden Zentren gebundenem Pyridin zugeschrieben, ein Signal bei 1490 cm^{-1} wird als eine Superposition unterschiedlicher Schwingungen bzw. Adsorbate angesehen [185-187]. Im Gegensatz zu einem mit Calcium (vgl. auch Pkt. 5.3.4) belasteten Katalysator wird eine Sorption von Pyridin (100°C, 1 Vol. % Pyridin in N₂, 1h) an einem mit Kalium belasteten Katalysator weitgehend unterdrückt.

Ein von Resultaten am unvergifteten Katalysator bedeutend abweichender Grad der Dealuminierung eines mit Kalium belasteten Fe-MFI-SCR-Katalysators kann anhand des Vergleichs der ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren ausgeschlossen werden (Anhang S.129, Pkt. 7.5.4).

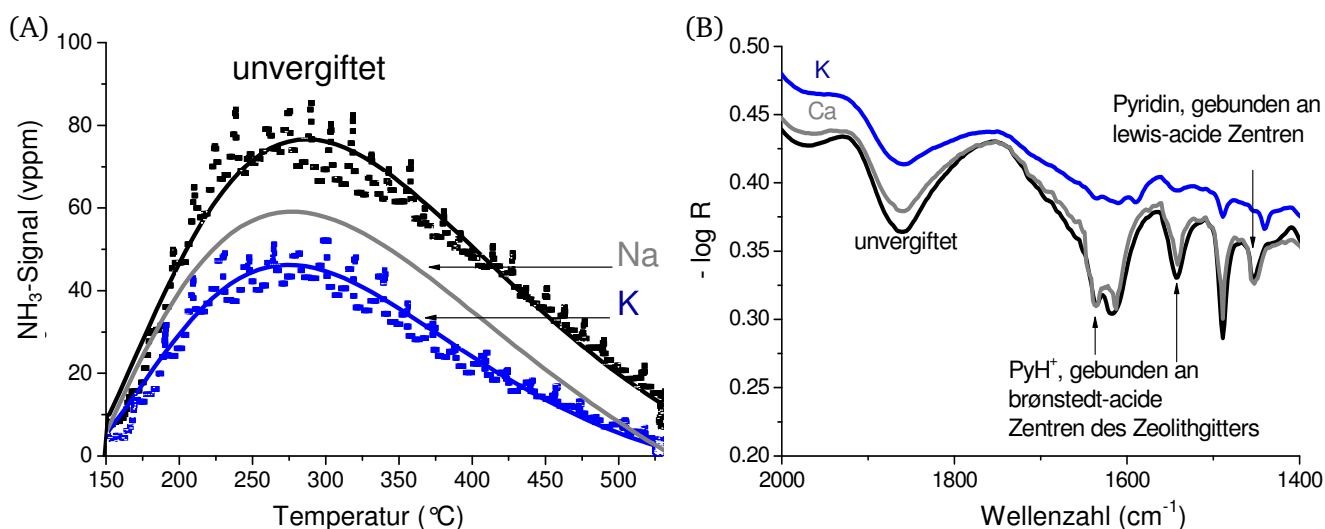


Abbildung 5-23: (A): Temperaturprogrammierte Desorption von NH_3 ; ■ unvergiftet, ■ 1.1 Ma. % Kalium ($\approx 0.3 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$), – 0.6 Ma. % Natrium ($\approx 0.3 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$); (B): DRIFTS-Spektren eines unvergifteten (schwarz) und von mit jeweils 2 Ma. % Kalium (blau) und Calcium (grau) belasteten Fe-BEA-Katalysatoren nach der ex-situ Sättigung mit Pyridin; Bereich der N-H Deformationsschwingungen.

Kenngrößen der vergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysatoren zeigt Tabelle 5-11. In Klammern sind die Messwerte relativ zum unvergifteten Katalysator gegeben (Messwert vergiftet / Messwert unvergiftet).

Tabelle 5-11: Kenngrößen von mit ca. $0.3 \text{ mmol/g}_{\text{Kat}}$ Kalium und Natrium belasteten Fe-MFI-Katalysatoren

Method	Messgröße	0.6Na Fe-MFI P IW	1.1K Fe-MFI P IW
NH_3 -TPD (150-450 $^\circ\text{C}$)	NH_3 -Speicherkapazität	8.7 nml (0.75)	6.7 nml (0.58)
NO_2 -TPD (Peak: 295 $^\circ\text{C}$)	NO_2 -Speicherfähigkeit	nicht gemessen	2.7 nml (≈ 1)
H_2 -TPR	H_2 -Verbrauch (H/Fe)	3 (≈ 1)	2.9 (1)
UV-VIS	Dispersität von Eisen*	nicht gemessen	0.33 : 0.34 : 0.33
N_2 -Physisorption	BET-Oberfläche	282 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ (0.92)	270 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ (0.88)
N_2 -Physisorption	Mikroporen-Oberfläche**	nicht gemessen	404 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ (0.77)

* bewertet anhand der Flächenanteile < 300 nm (niedermol. Fe-Spezies), 300-400 nm (Oligomere), > 400 nm (oxidische Cluster) im Spektrum; ** Horvath-Kavazoe-Auswertung; in Klammern: Werte relativ zum unverg. Katalysator (s. Tab. 5-8).

Im Rahmen der Genauigkeit angewendeter Methoden konnten die Reduktion der Katalysatoracidität und der Mikroporenoberfläche von Fe-MFI-Katalysatoren infolge der Belastung mit Alkalimetallen nachgewiesen werden. Dies führte bei Untersuchung im Pulverreaktor jedoch nicht zu Aktivitätsverlusten (vgl. Abb. 5-21). Somit resultiert eine Reduktion der Ammoniakspeicherfähigkeit von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren nicht notwendigerweise in Aktivitätsverlusten in der NH_3 -SCR-Reaktion, wie dies von Qi et al. in Analogie zu Katalysatoren auf Basis des Vanadiums angenommen wurde [138]. Trotz der Reduktion der Ammoniakspeicherkapazität um fast 50 % wurden keine Aktivitätsverluste eines mit Kalium belasteten, pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators beobachtet (vgl. Abb. 5-21).

Nur im Hochtemperaturbereich ($T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde an monolithischen Katalysatoren eine Deaktivierung durch Kalium und Natrium festgestellt. Erhaltene DeNO_x -Aktivitäten stiegen hier mit einer Zunahme des Ammoniakpartialdrucks im Eintrittsstrom. Ein Einfluss der Verfügbarkeit von Ammoniak am aktiven Zentrum kann bei diesen Bedingungen somit angenommen werden. Im Bereich niedriger Temperaturen und Umsätze, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit am monolithischen Katalysator durch die intrinsische Katalysatoraktivität bestimmt wird (d. h. nicht durch Stofftransport beeinflusst wird), wurden aber auch an solchen Substraten keine Aktivitätsverluste detektiert. Der mikrokinetisch geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NH_3 -SCR-Reaktion ist nach Literaturangaben (vgl. Pkt. 2.7.3.2) die Oxidation von NO zu NO_2 am Metallzentrum. Im Einklang mit dem Erhalt der

Katalysatoraktivität an pulverförmigen Katalysatoren und an monolithischen Katalysatoren im Tieftemperaturbereich wurden durch angewendete Charakterisierungsmethoden (UV-VIS, H₂-TPR, NO₂-TPD) keine Einflüsse einer Kalium(Natrium)vergiftung auf Dispersitäten und Reaktivitäten von aktiven Fe-Spezies im zeolithischen Wirtsgitter festgestellt. Es wird daher angenommen, dass die Belastung von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren mit Alkalimetallen dann nicht zu Aktivitätsverlusten führt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit allein mikrokinetisch durch die Oxidation von NO zu NO₂ bestimmt wird. Bei experimentellen Bedingungen, bei denen die Verfügbarkeit von Ammoniak am aktiven Zentrum potentiell einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten besitzt (z.B. in Folge einer Stofftransportlimitierung und/oder verringerter Ammoniakspeicherkapazitäten), kommt es jedoch zu Aktivitätsverlusten.

5.3.5 Katalysatordeaktivierung durch Erdalkalimetalle

Die Belastung eines Fe-Zeolith-Washcoats mit Calcium und Magnesium erfolgte im Rahmen von Hochdurchsatzuntersuchungen durch Tränkung mit wässrigen Lösungen der Metallnitrate (folgende thermische Nachbehandlung bei 550 °C, 24 h, Luft). Diese Schmiermittelkomponenten zeigten in Hochdurchsatzuntersuchungen jeweils eine deaktivierende Wirkung sowohl auf Fe-MFI- wie auch auf Fe-BEA-NH₃-SCR-Katalysatoren (Abb. 5-24). Während die Deaktivierung von mit Calcium belasteten Katalysatoren in der Größenordnung beobachteten Aktivitätsverlusten bei Belastung der Katalysatoren mit Kalium oder Natrium entsprach (Fe-BEA: ca. 50 % relativer Aktivitätsverlust bei einer Beladung von ca. 0.25 mmol Ca/g_{Kat}; Fe-MFI: ca. 50 % Aktivitätsverlust bei einer Beladung mit 0.5 mmol/g_{Kat}), wurde Magnesium als besonders starkes Katalysatorgift für Fe-Zeolith-Katalysatoren identifiziert. So induzierte eine Magnesiumbeladung von 0.2 Gewichtsprozent (≈ 0.08 mmol Mg/g_{Kat}) im Mittel relative Aktivitätsverluste von ca. 50 % (450 °C) bzw. über 60 % am Fe-BEA-Katalysator (Abb. 5-24A). Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass calciumhaltige Schmiermitteladditive in der industriellen Anwendung eine größere Bedeutung besitzen als magnesiumhaltige Verbindungen. Daher sind durch Calcium induzierte Aktivitätsminderungen von größerer praktischer Relevanz.

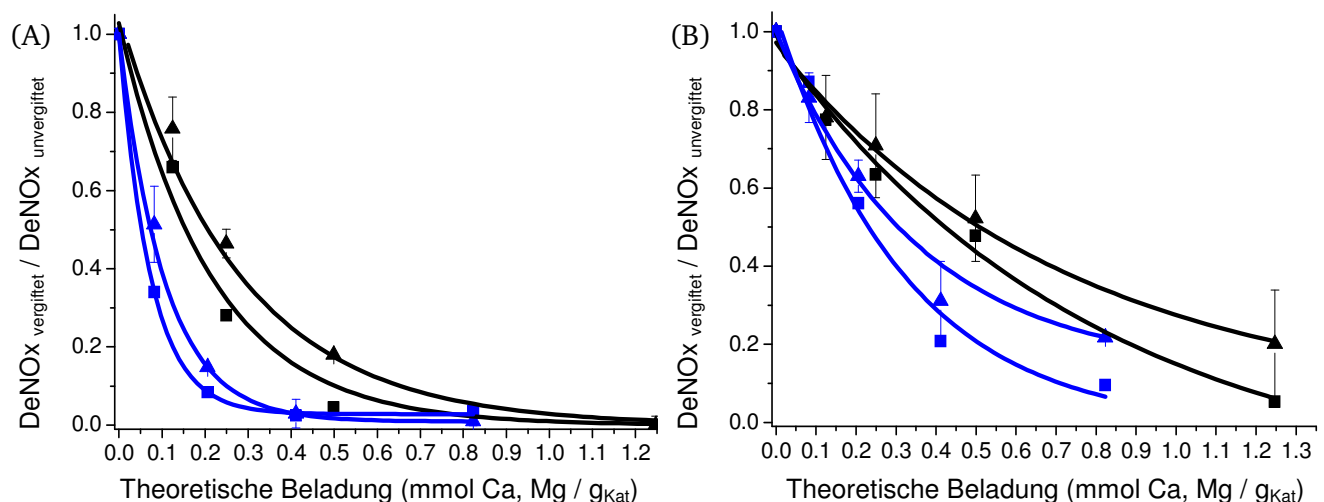


Abbildung 5-24: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; (A): Fe-BEA; (B): Fe-MFI;
 ■ Ca(NO₃)₂, 350 °C, ▲ Ca(NO₃)₂, 450 °C, ■ Mg(NO₃)₂, 350 °C, ▲ Mg(NO₃)₂, 450 °C;
 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂, 8 Vol.% O₂, N₂, GHSV: 50000 h⁻¹.

Das Verfahren zur Vergiftung von monolithischen Substraten aus der Gasphase im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen wurde aus diesem Grund nur für die Katalysatorvergiftung mit Calcium angewendet. Dabei wurden jedoch trotz Variation des Calciumdurchsatzes (3 mmol Ca / 50 h, 15 mmol Ca / 50 h) keine nennenswerten Mengen des Gifts in den katalytischen Washcoat des Substrats eingetragen. Calciumhaltige Aerosole koagulierte schnell und wurden am Reaktoreintritt abgeschieden, wobei Einzelkanäle verstopft wurden. Nach dem mechanischen Entfernen dieses

Feststoffes zeigten die Katalysatoren in folgenden Aktivitätsuntersuchungen keine Aktivitätsverluste. Bei Gehaltsuntersuchungen wurde jeweils ein mittlerer Calciumgehalt des Washcoats von unter 0.01 Gewichtsprozent (RFA/ICP) festgestellt.

Die in Hochdurchsatzuntersuchungen gefundene Deaktivierung war, im Gegensatz zu Resultaten an mit Alkalimetallen belasteten Katalysatoren, im Fall einer Belastung von pulverförmigen Fe-MFI-SCR-Katalysatoren mit 0.3 mmol/g_{Kat} Calciumnitrat bzw. Magnesiumnitrat reproduzierbar (Abb. 5-25).

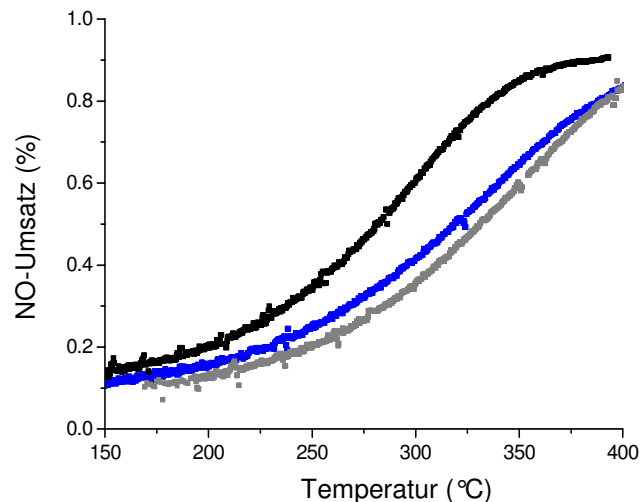


Abbildung 5-25: Aktivitätsuntersuchung vergifteter Pulverkatalysatoren, ■ unvergiftet, ■ 0.3 mmol Ca/g_{Kat}, ■ 0.3 mmol Mg/g_{Kat}; 75 mg Katalysator, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 7 Vol. % O₂, N₂, F=600 ml/min.

Eine nennenswerte Produktion von Lachgas oder Stickstoffdioxid wurde an mit Erdalkalimetallen belasteten Fe-Zeolith-NH₃-SCR-Katalysatoren nicht detektiert. Katalytische Daten ausgewählter Fe-MFI-Zeolithe in Hochdurchsatzgeometrie und der pulverförmigen Katalysatoren zeigt Tabelle 5-12.

Tabelle 5-12: Aktivitäten monolithischer (HT) und pulverförmiger Fe-MFI-Katalysatoren, belastet mit Mg/Ca, 350 °C, 1000 vppm NO, NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹ (Monolithe)

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O [vppm]	DeNOx [%]	DeNOx relativ
Fe-MFI_MC30_PIW	30±4	34±4	94±4	81±5	9-12	28±4	-
1Mg _Fe-MFI_MC30_PIW	8±2	11±1	k.A.	k.A.	8-11	6±1	0.21
1Ca _Fe-MFI_MC30_PIW	20±2	23±3	87±3	78±3	8-12	18±3	0.63
1.2Ca _Fe-MFI_P_IW**/**	63	67	98	93	6	62	0.77 (0.65)
0.7Mg _Fe-MFI_P_IW**	59	65	98	89	6	58	0.7 (0.4)

* Gehaltsdetektion: RFA, theor. Gehalt 0.3 mmol/g_{Kat}, exp. Bed.: vgl. 4.6.3; ** in Klammern: interpolierter Wert aus HT-Experimenten

Ein Rückgang der Dispersität von Eisen in Folge der Belastung eines pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators mit 0.3 mmol/g_{Kat} Calcium konnte mittels UV-Vis-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Die temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff zeigte, dass Eisen, wie im Fall des unvergifteten Katalysators, nahezu vollständig reduzierbar war. Allerdings wurde ein vom unvergifteten Katalysator abweichendes Reduktionsprofil erhalten. Die Maxima der Reduktionspeaks lagen bei 500 °C (Stufe 1, Fe₂O₃→Fe₃O₄) bzw. 560 °C (Stufe 2, Fe₃O₄→Fe); die Peaks waren verbreitert. Ein Shift der Lage und Breite der Reduktionspeaks in Bezug auf Eisen ist auch dann zu erwarten, wenn die Reduktion makrokinetisch gehemmt wird, so zum Beispiel durch eine partielle Blockade des dreidimensionalen, verbundenen zeolithischen Mikroporensystems. Insbesondere der Abtransport von bei der Reduktion entstehendem Wasser aus dem Mikroporensystem kann dann die Reduktionsgeschwindigkeit hemmen und zu einer Verbreiterung der Reduktionspeaks beitragen [116]. Anders als

im Fall der Katalysatorvergiftung durch Alkalimetalle wurde in der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak auch nur ein geringer Einfluss auf die Ammoniakspeicherfähigkeit (Katalysatoracidität) gefunden (Abb. 5-26 B).

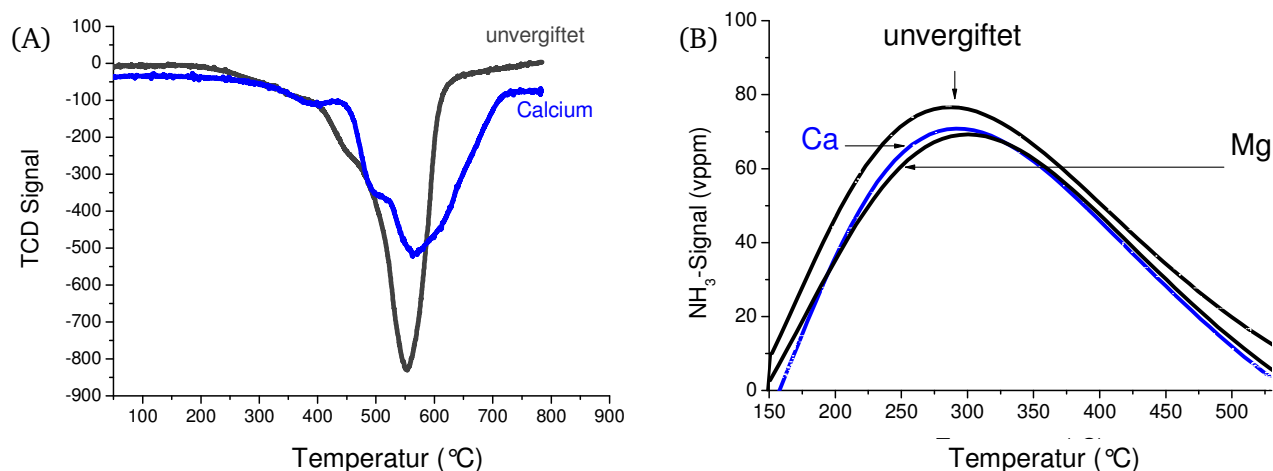


Abbildung 5-26: (A): UV-Vis-DRS Spektren des unvergifteten und des mit Ca (1.2 Ma. %) belasteten Fe-MFI-SCR-Katalysators; (B): Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃; – unvergiftet (grau), – 1.2 Ma. % Calcium (blau, ≈ 0.3 mmol/g_{Kat}), – 0.7 Ma. % Magnesium (schwarz, ≈ 0.3 mmol/g_{Kat}).

Die Resultate der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak (vgl. Abb. 5-26B) werden gestützt durch die Infrarotspektren des unvergifteten und des mit 0.3 mmol Ca/g_{Kat} belasteten Katalysators nach der Sättigung der Materialien mit Ammoniak. Bei der Sättigung entstehen unter Abbau der Banden, die Aluminiumhydroxylgruppen bzw. brønstedtáciden Si(OH)Al-Hydroxylgruppen zugeordnet werden (s. Spektren im Anhang, S.127), zwischen 2900 und 3400 cm⁻¹ neue Schwingungsbanden. Diese werden der N-H-Streckschwingung unterschiedlicher NH₄⁺-Spezies zugeordnet (vgl. Anhang, Pkt. 7.5.2). Die Desorption von Ammoniak unter Stickstofffluss bei Temperaturerhöhung und entsprechende Regeneration von Oberflächenhydroxylgruppen illustrieren die Abbildungen 5-27(A) und 5-27(B). Die Intensitäten der Signale, die mit der Methode der Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion nach Sättigung mit Ammoniak beobachtet wurden, waren am durch Calcium vergifteten Katalysator nur geringfügig niedriger als am unvergifteten Katalysator (Flächenverhältnisse ca. 8 zu 10 bis 9 zu 10). Es wurde ein vergleichbarer Verlauf der Desorption beobachtet.

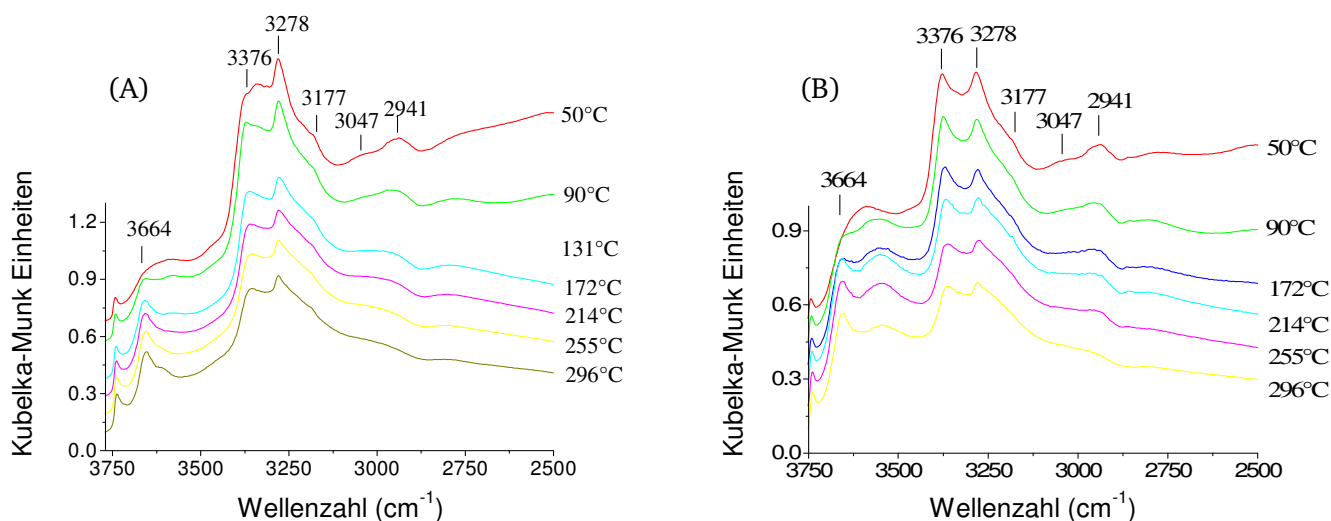


Abbildung 5-27: Region der OH-Streckschwingungen im DRIFTS-Spektrum der mit Ammoniak gesättigten Katalysatoren bei Temperaturerhöhung/TPD (10 K/min.); (A): unvergiftet; (B): 1.2 Ma. % Ca/g_{Kat}

Kenngrößen des mit 0.3 mmol Ca/g_{Kat} belasteten pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators sind gegeben in Tabelle 5-13.

Tabelle 5-13: Kenngrößen eines mit ca. 0.3 mmol/g_{Kat} Calcium belasteten Fe-MFI-Katalysators

Methode	Messgröße	1.2Ca Fe-MFI P IW
NH ₃ -TPD (150-450 °C)	NH ₃ -Speicherkapazität bei 50 °C	10.7 nml (0.93)
NO ₂ -TPD (Peak: 295 °C)	NO ₂ -Speicherfähigkeit bei 50 °C	nicht gemessen
H ₂ -TPR	H ₂ -Verbrauch (H/Fe)	3 (≈1)
UV-VIS	Dispersität von Eisen*	0.32:0.35:0.33
N ₂ -Physisorption	BET-Oberfläche	295 m ² /g _{Kat} (0.96)
N ₂ -Physisorption	Mikroporen-Oberfläche**	482 m ² /g _{Kat} (0.92)

* bewertet anhand der Flächenanteile < 300 nm (niedermol. Fe-Spezies), 300-400 nm (Oligomere), > 400 nm (oxidische Cluster) im Spektrum; ** Horvath-Kavazoe-Auswertung; in Klammern: Werte relativ zum unverg. Katalysator (s. Tab. 5-8).

Die in Hochdurchsatzuntersuchungen beobachteten, durch Alkali- und Erdalkalimetalle induzierten Aktivitätsverluste sind besonders ausgeprägt im Fall der Katalysatorvergiftung durch Magnesium. Im Rahmen der Genauigkeit der Methode kann zwischen aktivitätsmindernden Wirkungen von Kalium, Natrium und Calcium in dieser Reaktionsgeometrie keine Abstufung getroffen werden (Reihenfolge der aktivitätsmindernden Wirkungen: Mg > Ca ≈ K ≈ Na).

Die entsprechende, bekannte Reihenfolge der Deaktivierung von SCR-Katalysatoren auf Basis des Vanadiums, bei denen Aktivitätsverluste infolge der Reduktion der Ammoniakspeicherfähigkeit erhalten werden, ist K >> Na > Ca > Mg (entsprechend der Basizität der Metalle, [139]). Mit der hier angewendeten Hochdurchsatzmethode konnte bei Untersuchung solcher Katalysatoren (V₂O₅-WO₃/TiO₂) diese Reaktivitätsreihenfolge auch reproduziert werden [147]. Nach den oben gezeigten Resultaten resultiert im Fall von Fe-Zeolithen eine Reduktion der Ammoniakspeicherkapazitäten (in Folge der Belastung Alkali- und Erdalkalimetallen) alleine allerdings nicht zwingend in Aktivitätsverlusten. Mit einer Reduktion von Ammoniakspeicherkapazitäten um ca. 50 % gingen zum Beispiel keine Aktivitätsverluste eines mit Kalium belasteten, pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators einher (vgl. Abb. 5-21). Hier unterscheiden sich die untersuchten Fe-Zeolith-Katalysatoren von dem Verhalten etablierter SCR-Katalysatoren auf Basis des Vanadiums [139,147].

Eine Hemmung des diffusiven Stofftransports im Mikroporensystem (z. B. durch „Ablagerung“ von Giften im Mikroporensystem) muss als Ursache für in Hochdurchsatzuntersuchungen beobachtete Aktivitätsverluste in Betracht gezogen werden. Die Geschwindigkeit, mit der Metallkationen während der thermischen Nachbehandlung⁸ in das Porensystem eines Zeolithen transportiert werden können, ist ihrem Ionenradius proportional. Ein effektiver Transport in das Mikroporensystem ist im Fall des stark deaktivierenden Magnesiums wegen des geringen Ionenradius anzunehmen (vgl. Tab. 5-14).

Tabelle 5-14: Trennfaktoren $\alpha_{X,Na}$ * gegen Na⁺ von ZSM-5, Ionenradien von untersuchten potentiellen Katalysatorgiften [188]

Kation X	$\alpha_{X,Na}$	Ionenradius [Å]	Radius hydratisiert [Å]
Cs ⁺	20	1.69	3.29
K ⁺	5.2	1.33	3.31
Cu ²⁺	2.3	0.72	4.2
Zn ²⁺	1.6	0.74	4.3
Na ⁺	1	0.95	3.58
Mg ²⁺	0.11	0.75	4.4
Ca ²⁺	0.07	0.99	4.2

* $\alpha_{X,Na} = (z_X \cdot s_{Na}) / (z_{Na} \cdot s_X)$; z: Ionenfraktion eingelagert im zeolithischen Wirtsgitter; s: Ionenfraktion in der wässrigen Phase; bei Einstellung des Austauschgleichgewichts

⁸ Der konvektive Transport von Flüssigkeiten in das Mikroporensystem eines Zeolithen erfordert hydrostatische Drücke über 100 bar.

Die Tendenz eines Zeolithen, ein bestimmtes Metallkation im Sinn eines Ionenaustauschs im Mikroporensystem auf Kationenplätzen einzulagern, wird durch Ionenaustauschisothermen bzw. durch Ionenaustauschselektivitäten in Form von Trennfaktoren gegenüber einem Referenzkation beschrieben. Solche Trennfaktoren $\alpha_{X,Na}$ nach Chu [188] gegen das Referenzkation Natrium sind in oben stehender Tabelle 5-14 gegeben. Kalium und Natrium können im Sinn eines Ionenaustauschs auf Kationenplätze des Wirtsgitters eines MFI-Zeolithen (ZSM-5) eingetauscht werden. Für Calcium- und Magnesiumionen gilt dies nur bedingt, da ihre geringere Größe eine effektive elektrostatische Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter verhindert [188]. Calcium und Magnesium bilden im Wirtsgitter leicht oxidische Ablagerungen, weshalb Zeolithe vom Typ ZSM-5 nicht für Ionenaustauschprozesse z.B. im Rahmen der Wasserenthärtung geeignet sind [188]. Die unterschiedlichen Reaktionswege von Alkali- und Erdalkalimetallen im Mikroporensystem eines ZSM-5-Zeolithen sind möglicherweise ursächlich dafür, dass an Pulverkatalysatoren nur im Fall der Vergiftung durch Erdalkalimetalle die in Hochdurchsatzuntersuchungen beobachtete Katalysatordeaktivierung reproduziert wird.

5.3.6 Katalysatordeaktivierung durch Phosphate und Zink

In den hier vorgestellten Hochdurchsatzuntersuchungen wurde am Fe-Zeolith-Katalysator ein bedeutender negativer Einfluss von Phosphaten auf die Aktivität von Fe-Zeolithen in der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit Ammoniak festgestellt (Abb. 5-28 A). Parallel dazu wurden ebenso bei Belastung der Katalysatoren mit Zink, welches ebenso wie Phosphor vor allem durch die Verbrennung des Motoröladditivs ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphate) durch Abgasnachbehandlungssysteme durchgesetzt wird, bedeutende Aktivitätsverluste verzeichnet (Abb. 5-28 B).

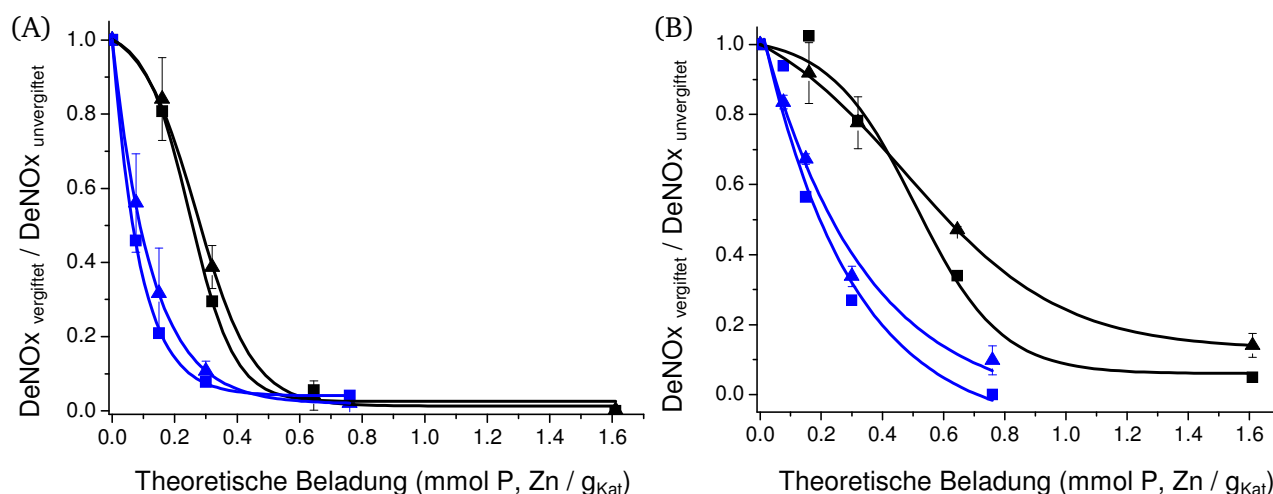


Abbildung 5-28: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; (A): Fe-BEA; (B): Fe-MFI;
 ■ $(NH_4)_2HPO_4$, 350 °C, ▲ $(NH_4)_2HPO_4$, 450 °C, ■ $Zn(NO_3)_2$, 350 °C, ▲ $Zn(NO_3)_2$, 450 °C;
 1000 vppm NO , 1000 vppm NH_3 , 1000 vppm CO , 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV: 50000 h^{-1} .

Selektivitätsverluste, die mit erhöhter Produktion der Nebenprodukte Stickstoffdioxid oder Distickstoffdioxid einhergingen, konnten an mit Zink vergifteten Fe-Zeolithen nicht beobachtet werden. In einigen Untersuchungen (bei einer Nenntemperatur von 450 °C) wurde an durch Phosphor deaktivierten Katalysatoren eine Produktion von Lachgas beobachtet. Diese lag jedoch allenfalls im Bereich bis zu 20 vppm N_2O und wurde auch nicht in allen Wiederholungsversuchen in gleichem Maße detektiert (vgl. Tab. 5-15). In Abbildung 5-29 sind Selektivitäten der Umsetzung von Ammoniak (mit NO_x) bzw. NO_x zu Stickstoff an mit Phosphor vergifteten Katalysatoren exemplarisch in Abhängigkeit von der jeweils beobachteten NO_x -Ausbeute gezeigt.

Durch Zink wurden relative Aktivitätsverluste von über 50 % sowohl an Fe-BEA- als auch an Fe-MFI-Zeolithen bei Giftbeladungen $> 0.3 \text{ mmol/g}_{Kat}$ induziert. Es zeigt zusammen mit dem Magnesium,

welches einen ähnlich kleinen Ionenradius aufweist, das stärkste in Hochdurchsatzuntersuchungen gefundene Deaktivierungspotential.

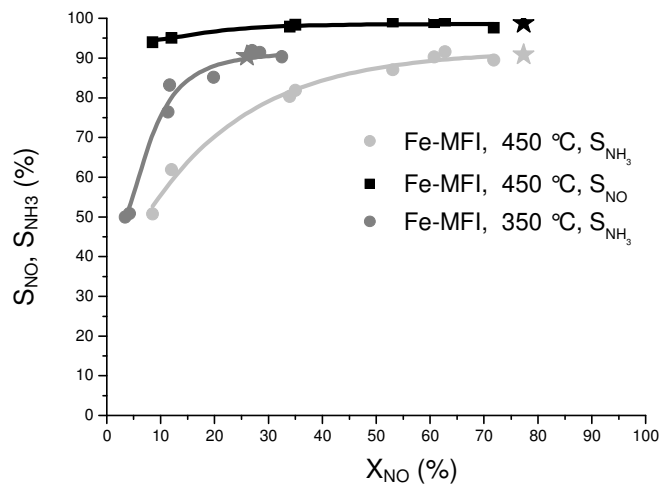


Abbildung 5-29: S_{NO} , S_{NH_3} mit Phosphor belasteter Fe-MFI-Katalysatoren in Abhängigkeit vom NO-Umsatz;
 ■ S_{NO} , 450 °C; ● S_{NH_3} , 450 °C; ● S_{NH_3} , 350 °C; Sterne: Referenzwerte des unvergifteten Katalysators;
 1000 vppm NO, 1000 vppm NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV: 50000 h^{-1} .

Die deaktivierende Wirkung von Phosphaten und Zink auf Fe-MFI-Katalysatoren konnte auch im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen bei Vergiftung nach dem Gasphasenverfahren bestätigt werden. Allerdings wurden bei Anwendung dieses Verfahrens nur sehr geringe Anteile des durchgesetzten Zinks, dahingegen hohe Anteile des durchgesetzten Phosphors am Katalysator abgeschieden (Durchsatz: jeweils 3 mmol in 50 h, anhaftende Anteile (ICP): Zn: 1 %; P: 40 %).

Dieses Resultat entspricht in der Literatur gegebenen Analysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren dahingehend, dass auch hier immer geringere Mengen Zink gegenüber Phosphor gefunden werden (das Motoröladditiv ZDDP enthält P und Zn im Verhältnis 1:1). In Abbildung 5-30(A) sind Resultate der α -Titration bei jeweils 350 °C gegeben, die Light-off Kurven bei einem Verhältnis von $\alpha = NH_{3,ein}/NO_{ein} = 1$ zeigt Abbildung 5-30(B).

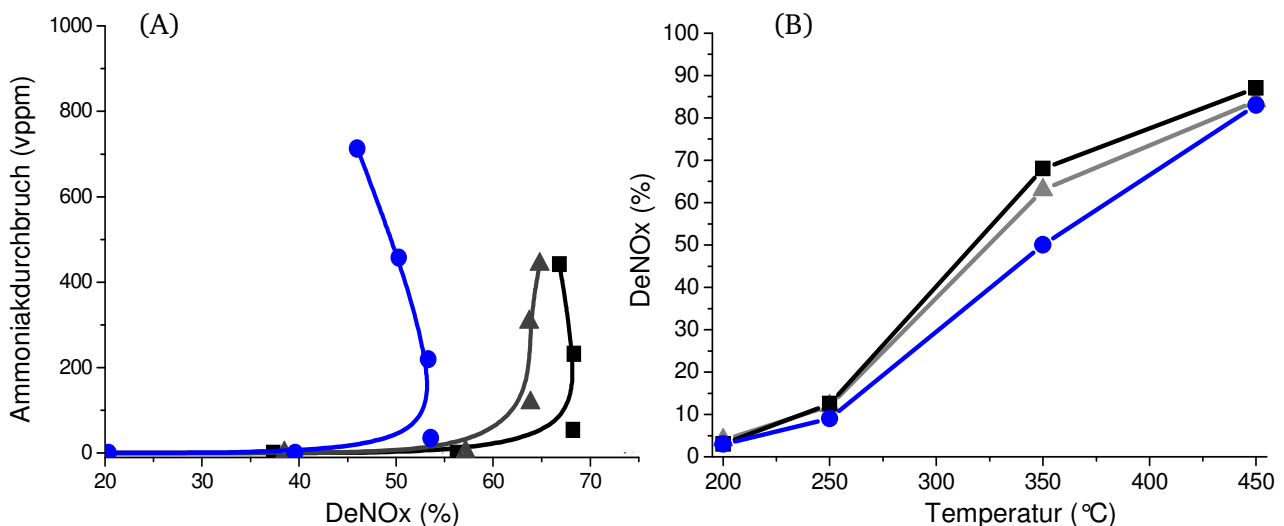


Abbildung 5-30: Aktivität von mittels Gasphasenverfahren mit Phosphor und Zink belasteten Katalysatoren;
 ■ nur hydrothermale Belastung, ● 0.6 Ma. % Phosphor, ▲ 0.1 Ma. % Zn;
 (A): Resultate der α -Titration (Variation von $NH_{3,ein}/NO_{ein}$) bei 350 °C; (B): Light-off Kurven bei $\alpha=1$;
 1000 vppm NO, NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV=50000 h^{-1} .

Eine Katalysatordeaktivierung zeigte sich auch an Pulverkatalysatoren (wasserfreies Abgas). Die aktivitätsmindernde Wirkung der Belastung eines pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators mit 0.3 mmol (2 Ma. %) Zn war jedoch geringer ausgeprägt als in Hochdurchsatzuntersuchungen, wo eine solche Belastung des Fe-MFI-Katalysators in relativen Aktivitätsverlusten von ca. 70 % resultierte.

Zweifelsfrei können Aktivitätsverluste an mit Phosphaten belasteten Katalysatoren auch im Tieftemperaturbereich der Light-off-Kurven formuliert werden (Abb. 5-31).

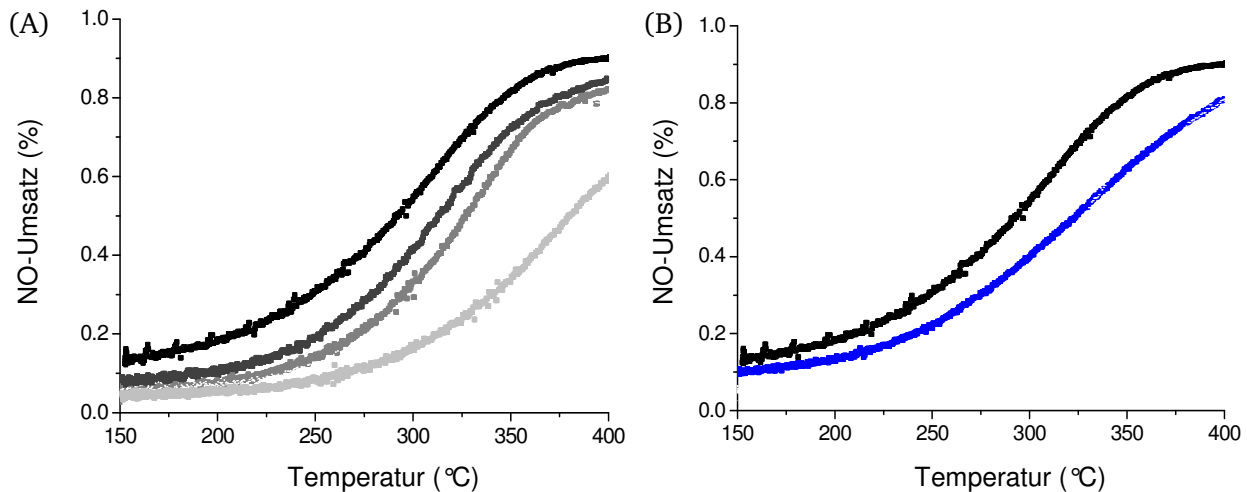


Abbildung 5-31: Aktivitätsuntersuchung vergifteter Pulverkatalysatoren,
(A): ■ unvergiftet, ■ 1 Ma. % P, ■ 2.2 Ma. % P, ■ 5 Ma. % P; (B): ■ unvergiftet, ■ 2 Ma. % Zn ;
75 mg Katalysator, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 7 Vol. % O₂, N₂, F=600 ml/min.

Katalytische Daten ausgewählter Fe-MFI-Zeolithe in Hochdurchsatzgeometrie (vgl. Pkt. 4.4.2 und 4.6.1), aus Gasphasenvergiftungen (vgl. Pkt. 4.4.4 und 4.6.2) und von pulverförmigen Katalysatoren (vgl. Pkt. 4.5 und 4.6.3) bei 350 °C sind zusammengefasst in Tabelle 5-15.

Tabelle 5-15: Aktivitäten monolithischer (HT) und pulverförmiger Fe-MFI-Katalysatoren, belastet mit P oder Zn, 350 °C, 1000 vppm NO, NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹ (Monolithe)

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O [vppm]	DeNOx [%]	DeNOx relativ***
Fe-MFI_MC30_PIW	30±4	34±4	94±4	81±5	9-12	28±4	-
1P_Fe-MFI_MC30_PIW*	24±1	26±2	88±1	81±2	10-17	21±1	0.78
2P_Fe-MFI_MC30_PIW*	12±3	14±3	75±3	64±3	11-22	9	0.32
1Zn_Fe-MFI_MC30_PIW*	18±2	21±2	84±2	71±2	9-10	15	0.56
2Zn_Fe-MFI_MC30_PIW*	10±2	13±3	80±2	61±3	11-15	8±2	0.28
0.6P_Fe-MFI_M90_GP**	50	54	99	93	4	50	0.74 (0.9)
0.1Zn_Fe-MFI_M90_GP**	64	69	99	92	3	64	0.94 (0.9)
1P_Fe-MFI_P_IW*	75	83	98	90	8	74	0.9 (0.8)
2.2P_Fe-MFI_P_IW**	70	80	98	86	8	69	0.84 (0.3)
5P_Fe-MFI_P_IW*	37	45	97	80	10	36	0.43 (0.1)
2Zn_Fe-MFI_P_IW*	63	69	99	91	6	63	0.76 (0.3)

* theoretischer Gehalts, ** Gehaltsanalyse: RFA/ICP, *** in Klammern: interpolierter Wert aus Hochdurchsatzexperimenten

Die Desorption von Stickstoffdioxid von mehreren mit Phosphaten belasteten, pulverförmigen Fe-MFI-SCR-Katalysatoren zeigt Abbildung 5-32, wobei die Intensität der Hochtemperaturpeaks nach Iwasaki

mit der Zahl in der SCR-Reaktion aktiver Fe-Spezies korreliert. Die Gesamtspeicherkapazität für NO_2 nimmt mit steigendem Phosphorgehalt der Proben ab. Auch im Tieftemperaturbereich wird weniger NO_2 desorbiert, was eine verringerte Chemi- oder Physisorption am zeolithischen Wirtsgitter anzeigt.

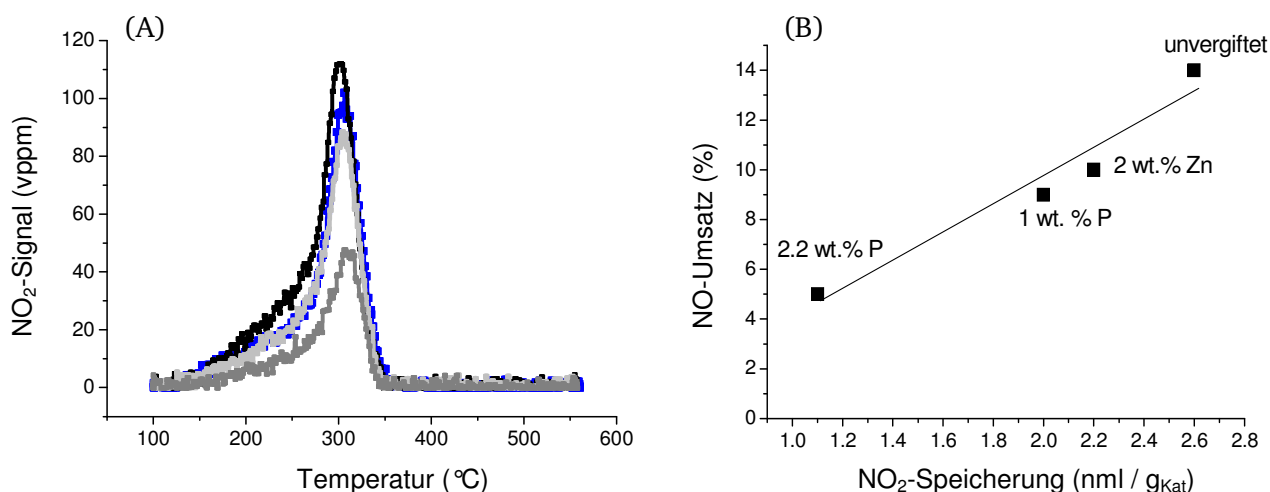


Abbildung 5-32: (A): Temperaturprogrammierte Desorption von NO_2 ; ■ unvergiftet, ● 2 Ma.% Zn, ● 1 Ma.% P, ● 2.2 Ma.% P
(B): Korrelation der Tieftemperaturaktivität (150 °C) der Pulverkatalysatoren mit der NO_2 -Speicherkapazität.

Dieser Rückgang kann der vollständigen Blockade des Porensystems bzw. aktiver Zentren ohne direkte Interaktion oder einer Deaktivierung in Folge der Reaktion von Eisen mit dem Gift zugeschrieben werden. In Bezug auf Letzteres ist sowohl die Bildung von Eisenphosphat in Form einer „bulk-Phase“ als auch die irreversible Chemisorption von Phosphaten an Eisenzentren im Sinn einer Katalysatorvergiftung nach Bartholomew (vgl. Pkt. 2.2) vorstellbar. Auch durch Zink wurde ein geringfügiger Rückgang der NO_2 -Speicherung induziert. Eine fast lineare Beziehung zwischen der Tieftemperaturaktivität der Katalysatoren und ihrer NO_2 -Speicherkapazität liegt vor (Abb. 5-32(B)).

Im Gegensatz zu Resultaten der temperaturprogrammierten Desorption von NO_2 konnte durch die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak nahezu kein Einfluss der Katalysatorvergiftung auf Ammoniakspeicherkapazitäten beobachtet werden (Abb. 5-33).

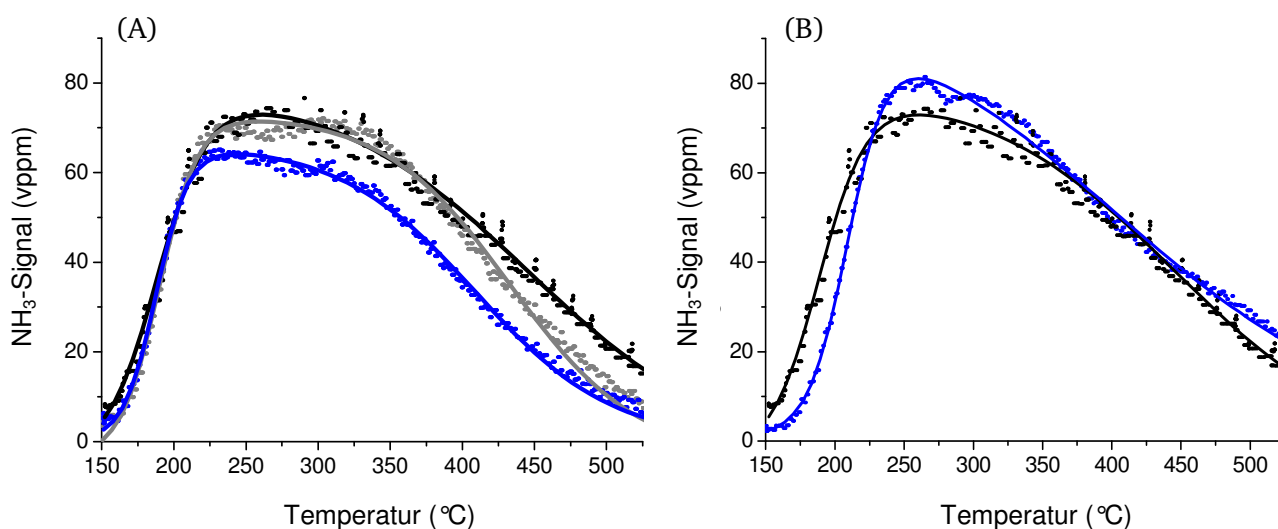


Abbildung 5-33: Temperaturprogrammierte Desorption von NH_3 von Fe-MFI-Katalysatoren;
(A): ■ unvergiftet, ● 5 Ma. % P (≈ 0.3 mmol/g_{Kat}), ● 2.2 Ma. % P;
(B): ■ unvergiftet, ● 2 Ma. % Zn.

Allerdings weisen die Produkte der thermischen Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Poly-, Oligo-, Metaphosphorsäuren) bzw. Zinknitrat (ZnO) brønstedt- bzw. lewisacide Eigenschaften auf.

Die temperaturprogrammierte Reduktion mit H_2 eines mit 2.2 Ma. % P belasteten Katalysators illustriert Abb. 5-34 A. Die temperaturprogrammierte Reduktion eines mit 2 Ma. % Zn belasteten Katalysators zeigt Abb. 5-34 B. Eine Schulter bzw. ein Reduktionspeak bei ca. 400 °C, die im unvergifteten Katalysator der 1. Stufe der Reduktionssequenz $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ zugeordnet wird, wird nicht mehr beobachtet oder fällt mit dem Reduktionspeak der 2. Stufe bei 550 °C zusammen. Ein scharfer, neuer Peak wird bei ca. 690 °C gefunden, und die Reduktion von Eisen ist beim Endpunkt der Temperaturrampe (800 °C) noch nicht vollständig. Das Verhältnis von verbrauchtem Wasserstoff zu bis zu einer Temperatur von 800 °C reduziertem Eisen (auf Basis des Gesamtgehaltes) beträgt ca. 2. Aufgrund der scharfen Ausprägung des Reduktionspeaks bei 690 °C ist es zweifelhaft, ob die verzögerte Reduktion von Eisen allein einer kinetischen Hemmung der Reaktion zugeordnet werden kann. Es wird angenommen, dass Eisen durch eine direkte Wechselwirkung, z. B. durch Bildung von Eisenphosphat in Form einer „bulk“-Phase oder durch Chemisorption von Phosphaten an Fe-Zentren, gegenüber der Reduktion stabilisiert wurde.

Ähnlich wie im Fall der Vergiftung mit Kalium wurde durch Zink (Abb. 5-34 B) allenfalls eine geringfügige Änderung des Reduktionsprofils erzielt. Inwiefern die Reduktion von Zn^{2+} zu dem bei niedrigen Temperaturen beobachteten, erhöhten Wasserstoffverbrauch beiträgt, ist unbekannt.

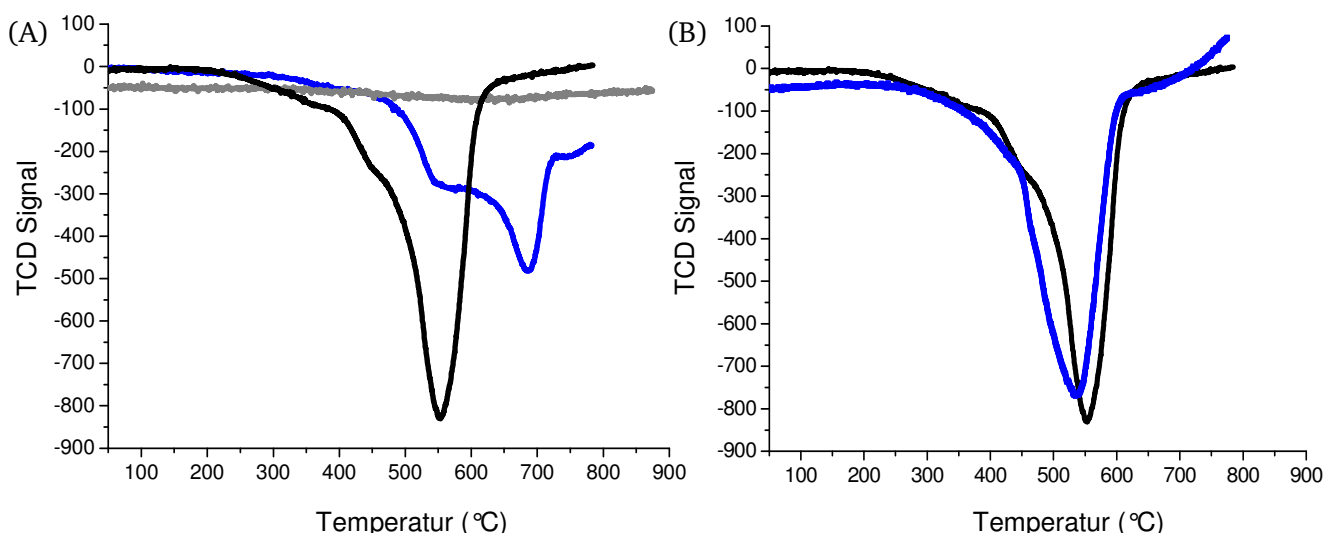


Abbildung 5-34: Temperaturprogrammierte Reduktion mit H_2 von Fe-MFI-SCR-Katalysatoren

(A): ● unvergiftet, ● 2.2 Ma. % P, ● eisenfreie H-Form des Zeolithen, imprägniert mit 2.2 Ma. % P;

(B): ● unvergiftet, ● 2Ma. % Zn.

Am mit Phosphor belasteten Katalysator wird im UV-Vis-Spektrum (Abb. 5-35) weiterhin ein Shift des Signals für oligomere Fe-Cluster bei 347 nm zu einer Wellenlänge von 308 nm oder die Unterdrückung der Adsorption bei 347 nm registriert. Zwischen diesen Phänomenen kann hier letztendlich nicht unterschieden werden, allerdings ist ein LMCT-Übergang bei 310 nm in UV-VIS-Spektren von Eisenphosphaten in der Literatur beschrieben worden [190].

Es ist festzuhalten, dass durch Belastung mit Phosphaten offenbar eine Änderung der Reaktivität von aktiven Fe-Zentren induziert wird. Eine direkte chemische Wechselwirkung von Eisen und Phosphaten, die über die Bedeckung der aktiven Zentren hinausgeht (Sorption von Phosphaten an Fe-Zentren oder Bildung von Eisenphosphat), trägt zu Aktivitätsverlusten unter Umständen bei.

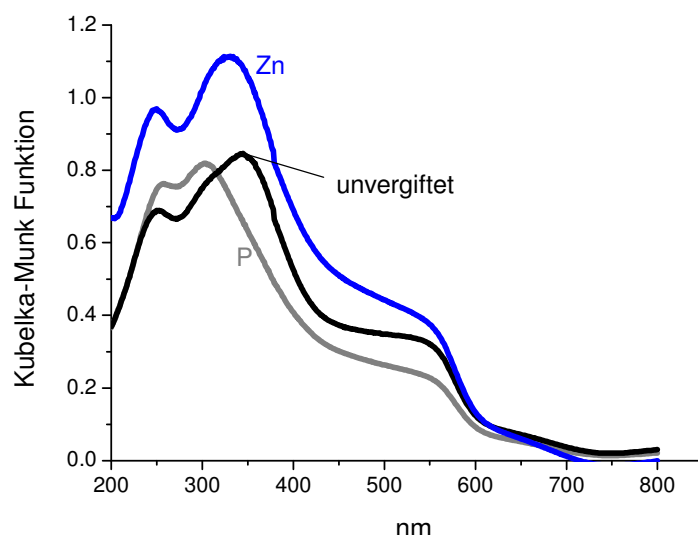


Abbildung 5-35: UV-Vis-DRS Spektren des – unvergifteten (schwarz), des mit – 2.2 Ma.% P (grau) und des mit – 2 Ma. % Zn (blau) belasteten Fe-MFI-SCR-Katalysators;.

Sowohl durch die Belastung mit Phosphor wie auch durch die Belastung der Katalysatoren mit Zink wurde eine Reduktion der N₂-BET-Oberflächen wie auch der Mikroporenoberflächen induziert (Tab. 5-16). Vor allem bei Belastung der Katalysatoren mit Zink ergibt sich ein bedeutender Verlust spezifischer Meso- und Mikroporenoberflächen.

Tabelle 5-16: Kenngrößen von mit ca. 2.2 Ma. % Phosphor und 2 Ma. % Zink belasteten Fe-MFI-Katalysatoren

Method	Messgröße	2.2P Fe-MFI P IW	2Zn Fe-MFI P IW
NH ₃ -TPD (150-450 °C)	NH ₃ -Speicherkapazität	10.5 nml (0.9)	11.4 nml (≈ 1)
NO ₂ -TPD (Peak: 300 °C)	NO ₂ -Speicherfähigkeit	1.1 nml (0.42)	2.2 nml (0.85)
H ₂ -TPR	H ₂ -Verbrauch (H/Fe)	≈ 2 (0.66)	3 (≈ 1)
UV-VIS	Dispersität von Eisen*	0.3 : 0.34 : 0.36	0.29 : 0.34 : 0.37
N ₂ -Physisorption	BET-Oberfläche	263 m ² /g _{Kat} (0.85)	220 m ² /g _{Kat} (0.7)
N ₂ -Physisorption	Mikroporen-Oberfläche**	448 m ² /g _{Kat} (0.85)	306 m ² /g _{Kat} (0.6)

* bewertet anhand der Flächenanteile < 300 nm (niedermol. Fe-Spezies), 300-400 nm (Oligomere), > 400 nm (oxidische Cluster) im Spektrum; ** Horvath-Kavazoe-Auswertung; in Klammern: Werte relativ zum unverg. Katalysator (s. Tab. 5-8).

Neben einer Reaktion von Phosphaten mit aktiven Metallzentren ist jedoch auch eine Wechselwirkung mit dem Zeolithgitter denkbar. Die folgende Abbildung 5-36 zeigt MAS-NMR-Spektren eines mit 2 Ma. % P belasteten Fe-BEA-SCR-Katalysators. Ursprünglich sollte mit der Methode auf Dealuminierung (Bildung von Al₂O₃, AlPO₄ im Porensystem) geprüft werden. Die im ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum bei δ=15 vppm gefundene Resonanz im Bereich pentagonal koordinierten Aluminiums zeigt nach Damodoran et al. jedoch die Säure-Base-Reaktion zwischen Phosphaten und brønstedtáciden Si(OH)Al-Zentren des zeolithischen Wirtsgitters an, wobei diese die Auftaktreaktion der Kondensation von Phosphaten zu polymeren Polyphosphorsäuren darstellen kann [191].

Die Resonanz bei δ=55 ppm (δ=-75 ppm: Geräteartefakt) wird tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium im zeolithischen Wirtsgitter zugeschrieben [191]. Aus dem ³¹P-MAS-NMR-Spektrum kann aus dem breiten Peak zwischen δ=5 bis 50 ppm lediglich abgelesen werden, dass Phosphor amorph in tetraedrischer Koordination vorliegt. Phosphate reagieren also mit dem zeolithischen Wirtsgitter. Es kommt weiterhin zu Verlusten an NO₂-Speicherkapazität, was nach Iwasaki eine Inaktivierung von Fe-Zentren anzeigt. Sowohl Coking-Vorgänge (Bedeckung von Aktivzentren) zum Beispiel in Folge der Kondensation von Polyphosphorsäuren als auch eine Änderung in den Redox-eigenschaften der Fe-Zentren (nahe gelegt durch Resultate der H₂-TPR, UV-VIS) können zu dieser Deaktivierung beitragen.

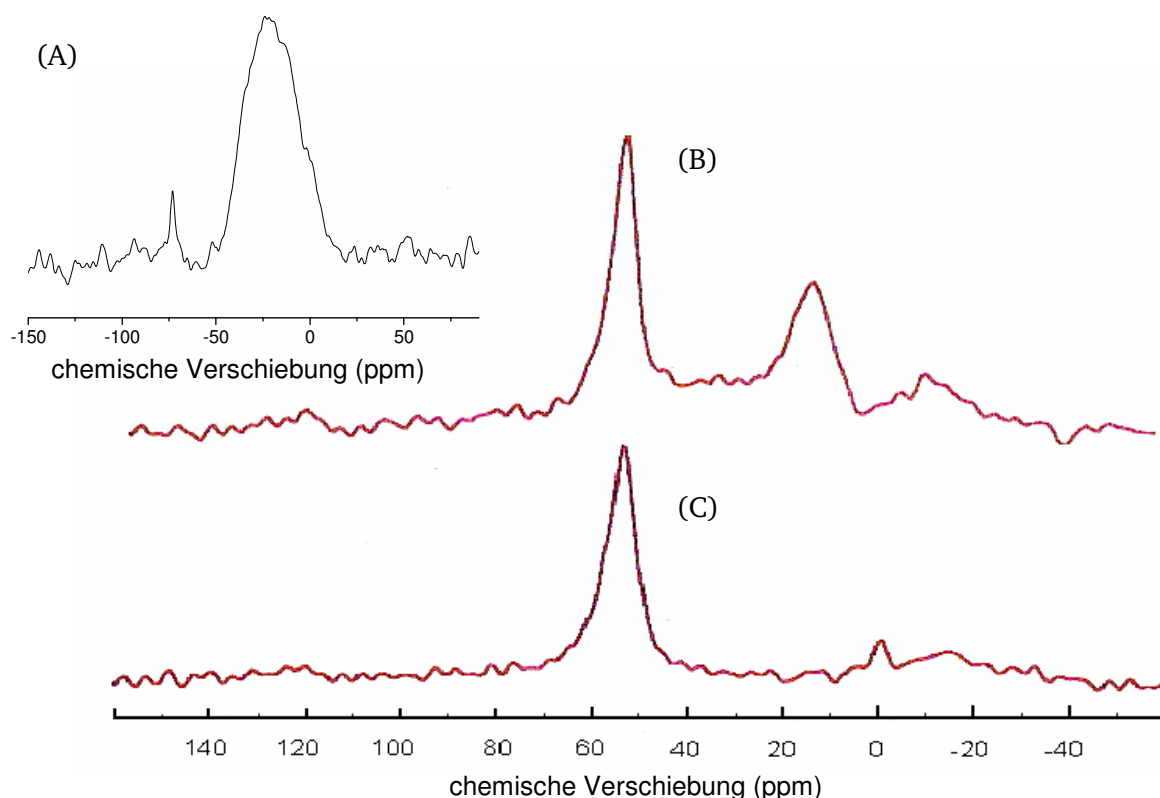


Abbildung 5-36: MAS-NMR-Spektren von Fe-BEA-SCR-Katalysatoren;
 (A): ^{31}P -Spektrum eines mit 2 Ma.% P belasteten Katalysators; (B): ^{27}Al -Spektrum eines mit 2 Ma.% P belasteten Katalysators; (C): ^{27}Al -Spektrum des unvergifteten Katalysators.

5.3.7 Die Belastung mit den Übergangsmetallen Chrom, Kupfer und Eisen

Die Aktivität von Kupferzeolithen in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden [93,94,105,175]. Diese Materialien gelten als mögliche Alternativen für Fe-Zeolithe in der SCR-Reaktion.

Weisweiler et al. berichten ebenso von einer Aktivität mit Chrom(III)nitrat imprägnierter Zeolithe vom Strukturtyp ZSM-5 [192]. Entsprechend diesen Studien wurde in Hochdurchsatzuntersuchungen, bei denen die Additive $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit der „Pseudo-*Incipient-Wetness*-Methode“ (vgl. Pkt. 4.3.2) nasschemisch in den Washcoat monolithischer Fe-MFI-Katalysatoren eingebracht wurden, eine Aktivierung des Katalysators bei Nenntemperaturen von 350 °C festgestellt (Abb. 5-37). Diese aktivitätserhöhenden Effekte waren allerdings bei höherer Messtemperatur nicht mehr zu beobachten.

Die promotierende Wirkung einer Imprägnierung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ auf die Aktivität von Fe-Zeolith-Katalysatoren in der SCR-Reaktion und Aktivitätssteigerungen bei Angebot zusätzlicher Fe^{3+} -Ionen waren auch am Fe-BEA-Katalysator in Hochdurchsatzuntersuchungen bei einer Nenntemperatur von 350 °C nachweisbar. Allerdings resultierte die Imprägnierung eines Fe-BEA-Katalysators mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ nicht in einer belegbaren promotierenden Wirkung auf die Katalysatoraktivität. Durchgeführte Untersuchungen zeigten bei niedriger Nenntemperatur weite Streuung der beobachteten DeNO_x -Aktivitäten (Aktivierung und auch Deaktivierung).

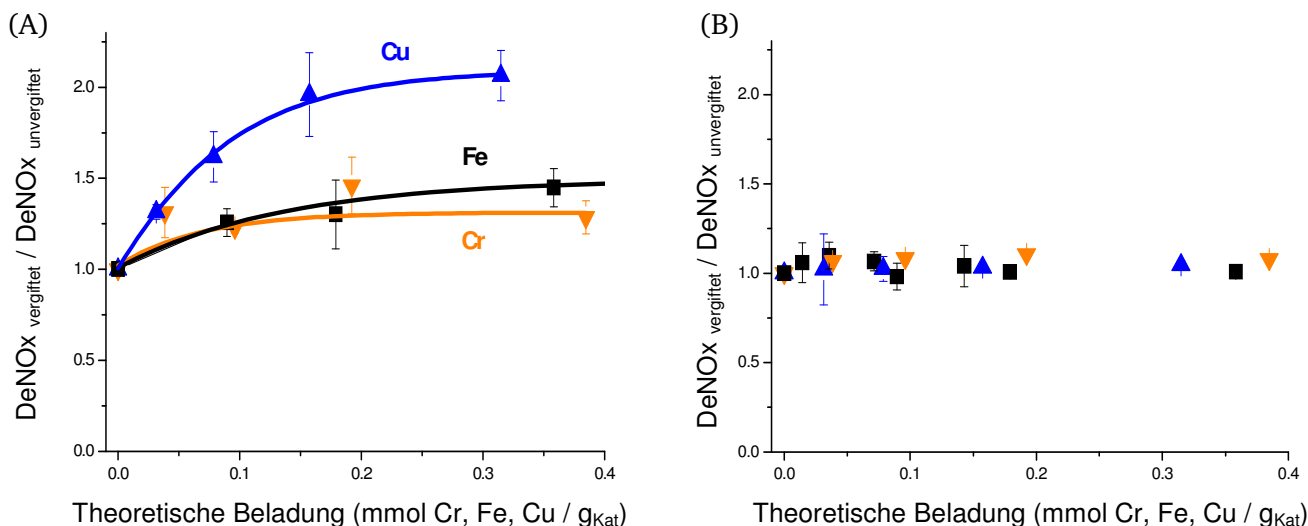


Abbildung 5-37: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen;
 (A): Fe-MFI, 350 °C; (B): Fe-MFI, 450 °C; Additive: ∇ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, \blacktriangle $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, \blacksquare $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,
 1000 vppm NO, 1000 vppm NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol.% H_2O , 5 Vol.% CO_2 , 8 Vol.% O_2 , N_2 , GHSV: 50000 h^{-1} .

Illustriert ist dies in Abbildung 5-38. Erhaltene Ammoniakumsätze sind gegen den NO-Umsatz aller Einzelkanäle des „Multichannelreaktors“ aufgetragen; Untersuchungen an mit Chrom, Kupfer und Eisen belasteten Katalysatoren sind farblich hervorgehoben.

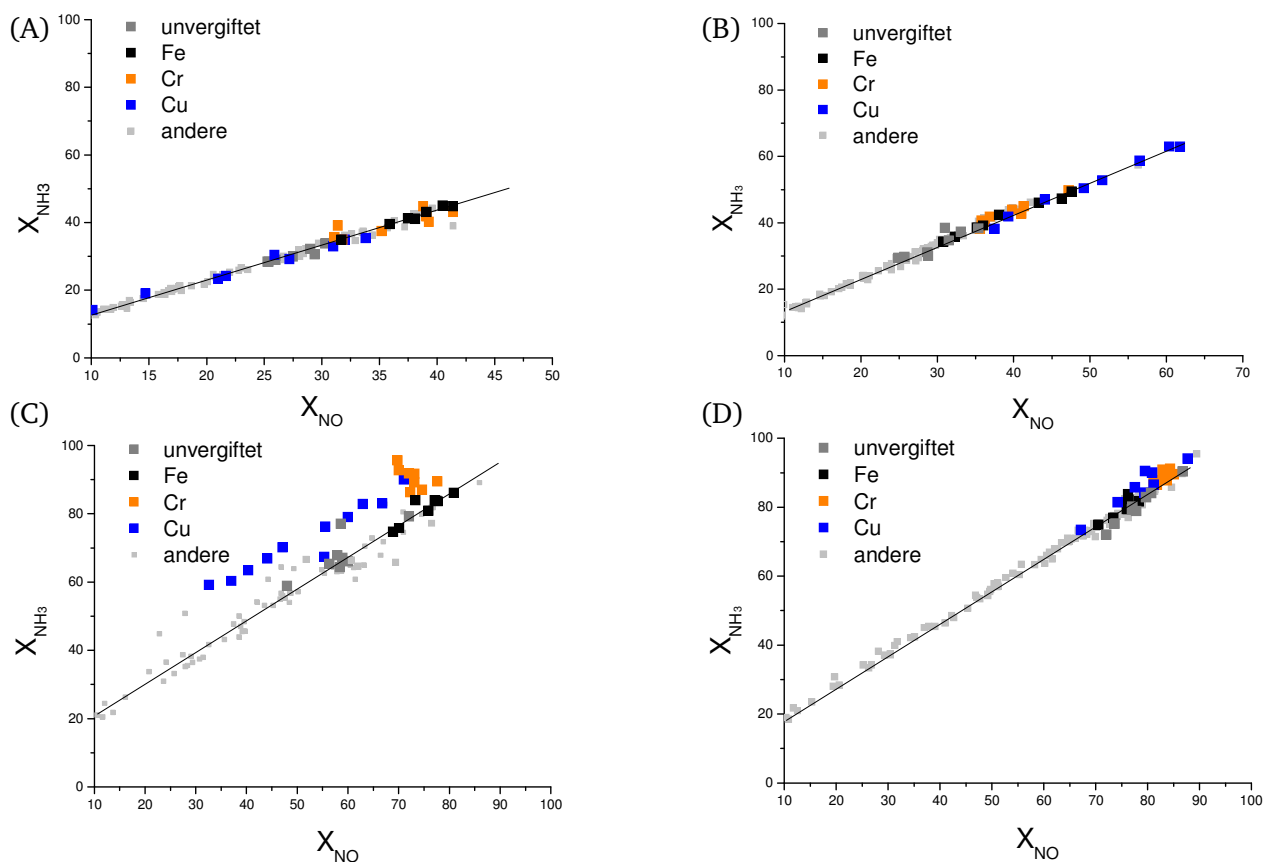


Abbildung 5-38: Relation des Ammoniakumsatzes und des NO-Umsatzes über jeweils eine Katalysatorbibliothek;
 (A): Fe-BEA, 350 °C, (B): Fe-MFI, 350 °C; (C): Fe-BEA, 450 °C, (D): Fe-MFI, 450 °C.

In Hochdurchsatzuntersuchungen wurden bei einer hohen Nenntemperatur (450 °C) an mit Kupfer und mit Chrom belasteten Katalysatoren erhöhte NH₃-Umsätze gegenüber dem jeweiligen Umsatz von NO detektiert. Der NH₃-Umsatz überstieg den NO-Umsatz um bis zu 30 %, entsprechend einem Überkonsum von 300 vppm NH₃ an einem kupferhaltigen Fe-BEA-Katalysator (vgl. Abb. 5-38 C).

Mit dem Überkonsum von Ammoniak an kupfer- und chromhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren ging jeweils eine Produktion von Lachgas einher. An kupferhaltigen Katalysatoren war diese niedrig ausgeprägt (N₂O_{aus,max} = 28 vppm, 2 Ma. % Cu, 450 °C), während an chromhaltigen Katalysatoren bis zu 70 vppm Lachgas produziert wurden (2 Ma. % Cr, 450 °C). An kupferhaltigen Katalysatoren stellt die Direktoxidation von Ammoniak zu Stickstoff offenbar eine wesentliche Ursache für den Überkonsum von Ammoniak dar. Der Überkonsum von Ammoniak an chromhaltigen Katalysatoren in Hochdurchsatzuntersuchungen entspricht einer Direktoxidation von Ammoniak zu N₂O im Verhältnis 2:1. Ein gleichzeitiger Einfluss der Lachgasbildung aus NO, NH₃ und Sauerstoff über die Zwischenstufen NO₂ und Ammoniumnitrat (vgl. Gl. 2-22 und 2-24) und der Direktoxidation von Ammoniak zu Stickstoff (vgl. Gl. 2-14) ist jedoch ebenso denkbar.

Sowohl an amorphen wie auch an kristallinem Chorm(III)oxid wie auch an CuO ist eine Bildung von Lachgas unter SCR-Bedingungen in der Literatur beschrieben worden.

An kristallinem CuO oder an geträgerten CuO-Katalysatoren kann nach Centi [193] Stickstoffmonoxid über die Oxidationsstufe +IV hinaus bis zu Nitraten (+V) oxidiert werden und es existieren brønstedt-acide Hydroxylgruppen, an denen eine Sorption von Ammoniak in Form von NH₄⁺ möglich ist. Die Konproportionierung dieser Adsorbate führt zur Bildung von Lachgas und ist schematisch illustriert in Abbildung 5-39.

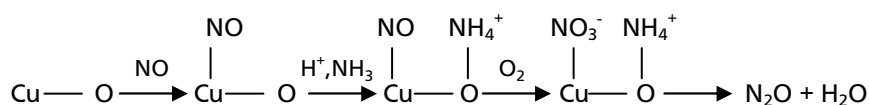
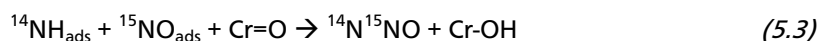
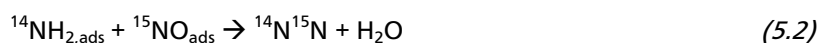
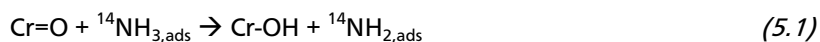


Abbildung 5-39: Lachgasbildung an CuO unter SCR-Bedingungen nach Centi [193] .

Die Bildung von Lachgas durch Konproportionierung von Stickstoffmonoxid an amorphem und insbesondere an kristallinem α-Cr₂O₃ wurde von Duffy et al. unter SCR-Bedingungen beobachtet und mittels ¹⁵N-Isotopen-Austausch-Experimenten (¹⁴NH₃ + ¹⁵NO) mechanistisch untersucht [194]. Auch an α-Cr₂O₃ wird Lachgas unter (oxidativen) SCR-Bedingungen nach Duffy et al. [194] analog zur Bildung von N₂O an CuO (s. oben) nahezu ausschließlich in einer 1:1-Stöchiometrie gebildet. Nach Duffy et al. verläuft die Bildung von Lachgas und Stickstoff an α-Cr₂O₃ unter SCR-Bedingungen jedoch nicht über die Zwischenstufe Ammoniumnitrat, sondern es kommt in Folge einer dissoziativen Adsorption von Ammoniak zur Reaktion von Amid-Spezies mit Stickstoffmonoxid. Es folgt die Reoxidation reduzierter Cr-Spezies durch Sauerstoff unter Wasserabspaltung (5-1–5-3).



Die folgende Abbildung 5-40 zeigt Selektivitäten der Bildung von Lachgas an chromhaltigen Fe-BEA-SCR-Katalysatoren in Abhängigkeit des Giftgehaltes unter der Annahme, dass N₂O in einer 1:1 Stöchiometrie aus Stickstoffmonoxid und Ammoniak gebildet wird (vgl. Pkt. 7.1, S.97).

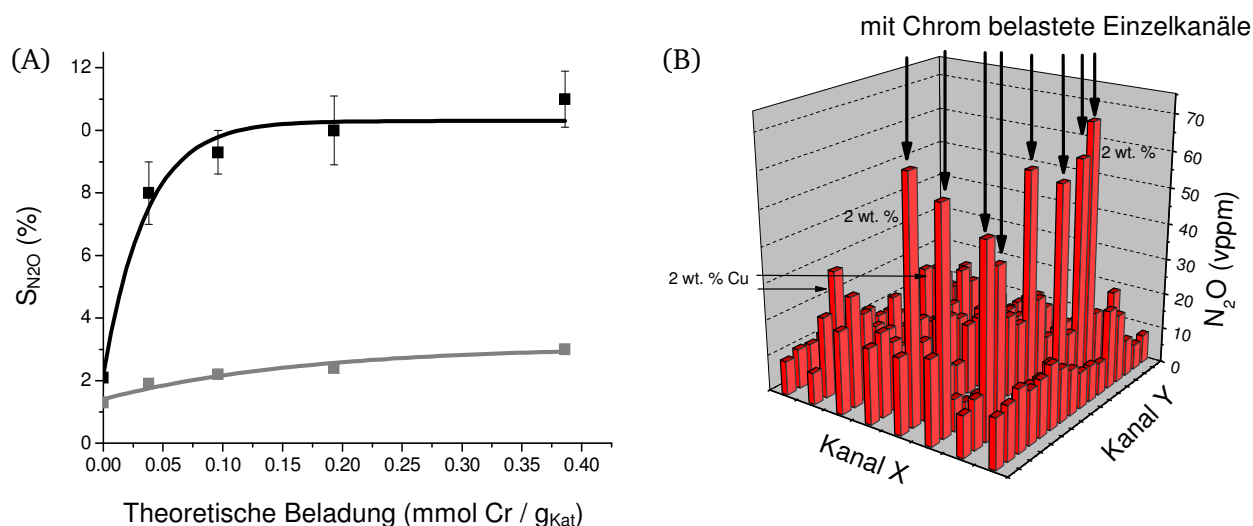


Abbildung 5-40: (A): Selektivität der Lachgasbildung an mit Chrom belasteten Fe-Zeolith-Katalysatoren, ■ Fe-BEA, ■ Fe-MFI; (B): beobachtete Lachgasmengen im Austrittsstrom über 128 Einzelkanäle einer mit vergifteten Fe-BEA-Katalysatoren beschichteten Katalysatorbibliothek; 450 °C, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂, 8 Vol.% O₂, N₂, 50000 h⁻¹.

Ausgewählte Daten aus Hochdurchsatzuntersuchungen betreffend die Belastung von Fe-Zeolith-Katalysatoren mit Chrom und Kupfer bei 350 °C bzw. 450°C geben die unten stehenden Tabellen 5-17 und 5-18.

Tabelle 5-17: Aktivitätsdaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen; Belastung von Fe-Zeolithen mit Kupfer und Chrom, 350 °C, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O (vppm)	DeNOx [%]	DeNOx relativ
Fe-MFI_MC30_PIW	30±4	34±4	94±4	81±5	9-12	28±4	-
2Cr_Fe-BEA_MC30_PIW	32±1	39±4	88±1	71±4	25-30	28±1	1.1
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	39±3	42±4	95	85±4	13-18	36±3	1.3
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	65±8	68±9	96±4	91±8	13-15	62±8	2.1

Tabelle 5-18: Aktivitätsdaten aus Hochdurchsatzuntersuchungen; Belastung von Fe-Zeolithen mit Kupfer und Chrom, 450 °C, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O (vppm)	DeNOx [%]	DeNOx relativ
Fe-MFI_MC30_PIW	76±7	81±1	96±1	91±2	10-15	73±7	-
2Cr_Fe-BEA_MC30_PIW	70±3	95±5	89±6	65±5	65-70	62±1	1.1
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	82±1	90±4	96±1	87±4	25-28	78±1	1.05
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	79±3	89±5	97±3	85±5	21-26	76±3	1.05

Auch bei der Anwendung des „Gasphasenverfahrens“ zur Belastung des Washcoats eines monolithischen Fe-MFI-Zeolithen mit Kupfer (0.1 Ma.%) bzw. Chrom (0.6 Ma.%) im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen wurde, wie in Hochdurchsatzuntersuchungen, jeweils eine Erhöhung der DeNO_x-Aktivität bei entsprechenden Bedingungen (350 °C, 50000 h⁻¹) registriert (vgl. Abb. 5-41).

Eine solche ging jedoch wiederum mit einer Erhöhung der Ammoniakoxidationsaktivität (vgl. Tab. 5-19) und einer gesteigerten Lachgasproduktion im Hochtemperaturbereich einher (vgl. Abb. 5-42).

Entsprechend der niedrigen Kupferbeladung sind diese am kupferhaltigen Substrat nur gering ausgeprägt, jedoch zweifelsfrei feststellbar. Der vollständige Ammoniakumsatz bei 450 °C (bei jedem untersuchten Verhältnis von $\text{NH}_{3,\text{ein}}/\text{NO}_{\text{ein}}$ im Eintrittsstrom, $\alpha=0.2-1.2$) hemmt die NO-Reduktionsaktivität des chromhaltigen Katalysators bei dieser Temperatur. Im Ammoniakdurchbruch-DeNO_x-Plot fällt die Isotherme bei 450 °C auf die X-Achse (Abb. 5-41B).

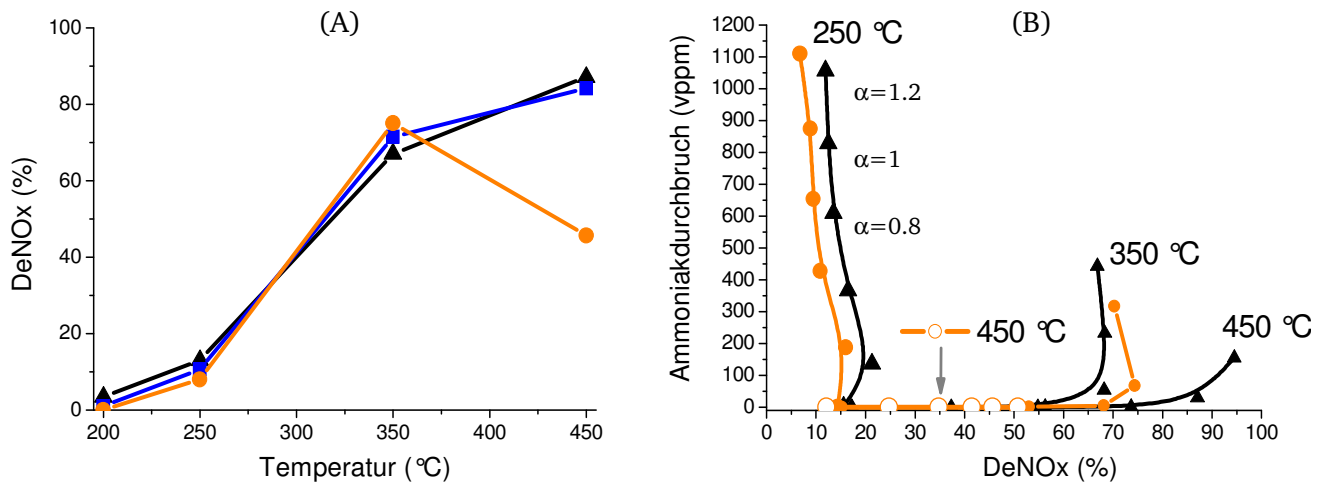


Abbildung 5-41: Aktivität von mittels des „Gasphasenverfahrens“ mit Kupfer und Chrom belasteten Katalysatoren;
 ▲ nur hydrothermale Belastung, ● 0.6 Ma. % Chrom, ■ 0.1 Ma. % Kupfer;
 (A): Light-off Kurven bei $\text{NH}_{3,\text{ein}}/\text{NO}_{\text{ein}} = \alpha = 1$; (B): α -Titration am chromhaltigen Katalysator;
 1000 vppm NO, NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol. % H_2O , 5 Vol. % CO_2 , 8 Vol. % O_2 , N_2 , GHSV=50000 h^{-1} .

Auch ist die Tieftemperaturaktivität sowohl des kupfer- wie auch des chromhaltigen Katalysators nicht höher, sondern niedriger als die des unbelasteten Katalysators (vgl. Abb. 5-41). Die Lachgasproduktion des mit 0.6 Ma. % Chrom belasteten Fe-MFI-Katalysators wies dabei die aus Hochdurchsatzexperimenten erwartete Größenordnung von 30 vppm ($\alpha=1$) auf.

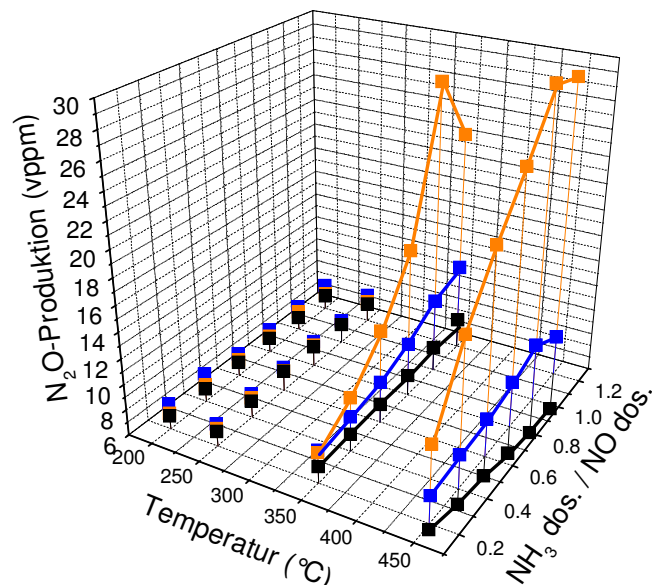


Abbildung 5-42: Lachgasproduktion an mittels des Gasphasenverfahrens mit Chrom und Kupfer belasteten monolithischen Fe-MFI-SCR-Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur und des Verhältnisses NH_3/NO im Eintrittsstrom;
 ■ unvergifteter Katalysator, ■ 0.6 Ma. % Chrom, ■ 0.1 Ma. % Kupfer; 1000 vppm NO, 200-1200 vppm NH_3 , 1000 vppm CO, 5 Vol. % H_2O , 5 Vol. % CO_2 , 8 Vol. % O_2 , N_2 , GHSV=50000 h^{-1} .

In der folgenden Tabelle 5-19 sind Daten zum Verbrauch von Stickstoffmonoxid und Ammoniak sowie zur Produktion der Nebenprodukte N_2O und NO_2 bei einem Feedverhältnis von $NH_{3,ein}/NO_{ein} = 1.2$ gegeben. Der Überkonsum von Ammoniak an den mittels des Gasphasenverfahrens mit Chrom und Kupfer belasteten Katalysatoren ist jeweils wesentlich der Direktoxidation von Ammoniak zu Stickstoff zuzuordnen. Die Produktion der Nebenprodukte NO_2 und N_2O ist zu gering ausgeprägt, als dass der erhöhte Ammoniakkonsum allein durch die Direktoxidation zu diesen Produkten erklärt werden könnte.

Tabelle 5-19: Verbrauch des Oxidations- und des Reduktionsmittels und Produktion von Nebenprodukten an mit Kupfer und Chrom belasteten Katalysatoren bei Untersuchung bei $\alpha = 1$ (1000 vppm NO, 1000 vppm NH_3 , vgl. Abb. 5-41B)

Katalysator	T (°C)	NO-Verbrauch	NH_3 -Verbrauch	S_{NH_3} (%)	N_2O_{aus}	$NO_{2,aus}$
0,6Cr_Fe-MFI_M90_GP	350 °C	768 vppm	934 vppm	80	25	1
0,6Cr_Fe-MFI_M90_GP	450 °C	523 vppm	1000 vppm	45	29 vppm	42 vppm
0,1Cu_Fe-MFI_M90_GP	350 °C	722 vppm	820 vppm	87	10 vppm	1 vppm
0,1Cu_Fe-MFI_M90_GP	450 °C	853 vppm	1000 ppm	84	9 vppm	0 vppm

An einem pulverförmigen Fe-MFI-Zeolithen, der mittels „Incipient Wetness“ mit 0.3 mmol Chrom / g_{Kat} belastet wurde, wird im wasserfreien Abgas eine ähnliche Light-off-Kurve wie im Fall der Gasphasenvergiftung (vgl. Abb. 5-41) gefunden (Abb. 5-43). Die Tieftemperaturaktivität des Katalysators ist, bis zu einer Temperatur von 270 °C, reduziert. Im Temperaturbereich zwischen 275 °C und ca. 350 °C zeigt der mit Chrom belastete Katalysator eine höhere Aktivität als der unvergiftete Katalysator. Oberhalb dieser Temperatur wird die Katalysatoraktivität in Folge des vollständigen Konsums des Reduktionsmittels, also durch das Additiv Chrom induzierte Ammoniakoxidationsfähigkeit, gehemmt. Folglich soll die aktivitätserhöhende Wirkung von Cr (Cu), wie sie in Hochdurchsatzuntersuchungen gefunden wurde, nicht als promotierende Wirkung im Sinn einer Erhöhung der intrinsischen Katalysatoraktivität verstanden werden. Im Tieftemperaturbereich werden vielmehr Aktivitätsverluste beobachtet. Eine verbesserte Zugänglichkeit oxidationsaktiver Zentren (geringere Diffusionslimitierung) im Mikroporensystem des Zeolithen ist möglicherweise Grund für die beobachtete Aktivierung im Hochtemperaturbereich.

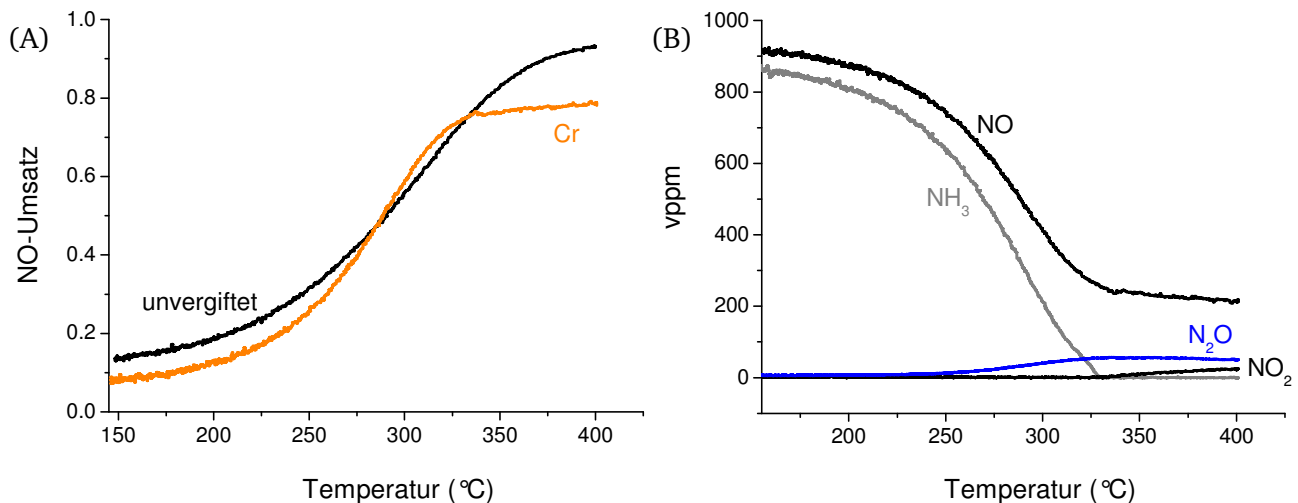


Abbildung 5-43: (A): NO-Light-off-Kurven pulverförmiger Fe-MFI-Katalysatoren; ■ unvergiftet, ■ 0.3 mmol Cr/ g_{Kat} ; (B): Konzentrationsprofile von Stickoxiden und Ammoniak während der transienten Aktivitätsuntersuchung am pulverförmigen, mit Chrom belasteten Katalysator; keine N_2O -Bildung am unvergifteten Katalysator; 75 mg Fe-MFI-SCR-Katalysator, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH_3 , 7 Vol. % O_2 , N_2 , $F=600$ ml/min.

Katalytische Daten des pulverförmigen Katalysators und Daten aus der „Gasphasenvergiftung“ bei 350 °C sind zusammengefasst in Tabelle 5-20.

Tabelle 5-20: Aktivitäten monolithischer (*Scale-up*) und pulverförmigen Fe-MFI-Katalysatoren, belastet mit Cr/Cu, 350 °C, 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% CO₂, 5 Vol.% H₂O, 8 Vol.% O₂, N₂; GHSV=50000 h⁻¹

Katalysator	X _{NO} [%]	X _{NH₃} [%]	S _{NO} [%]	S _{NH₃} [%]	N ₂ O (vppm)	DeNOx [%]	DeNOx relativ****
0.8Cr_Fe-MFI_M90_GP**	77	94	96	75	25	74	1.1 (1.2)
0.1Cu_Fe-MFI_M90_GP**	73	82	99	86	10	71	1.1 (1.1)
1.6Cr_Fe-MFI_P_IW*/***	78	100	92	72	40	72	0.9 (1.2)

* theoretische Gehaltsangabe, Aktivierung im Temperaturbereich 270-330 °C ** Gehaltsangabe: RFA/ICP, *** abweichende exp. Bed.: vgl. 4.6.3; **** in Klammern: interpolierter Wert aus Hochdurchsatzexperimenten, rein qualitativer Vergleich

Kenndaten des mit 0.3 mmol Chrom/g_{Kat} belasteten, pulverförmigen Fe-MFI-Katalysators aus Katalysatorcharakterisierungen sind gegeben in Tabelle 5-21. Der Verlust an Ammoniak-speicherfähigkeit in Folge der Belastung mit Chrom ist ein Hinweis auf einen Eintauch des Chroms auf kationischen Positionen, da mit einem solchen Eintauch von Übergangsmetallen immer ein Verlust von Katalysatoracidität verbunden ist.

Tabelle 5-21: Kenngrößen des mit ca. 0.3 mmol Cr/g_{Kat} belasteten Fe-MFI-Katalysators

Methode	Messgröße	1.6Cr_Fe-MFI_P_IW
NH ₃ -TPD	NH ₃ -Speicherkapazität bei 50 °C	8.7 nml/g _{Kat} (0.75)**
NO ₂ -TPD (HT-Peak)	NO ₂ -Speicherfähigkeit bei 50 °C	nicht gemessen
H ₂ -TPR	H ₂ -Verbrauch (H/Fe)	3 (≈1)**
UV-VIS	Dispersität von Eisen*	0.29 : 0.34 : 0.37
N ₂ -Physisorption	BET-Oberfläche	nicht gemessen

* bewertet anhand der Flächenanteile < 300 nm (niedermolekulare Fe-Spezies), 300-400 nm (Oligomere), > 400 nm (oxidische Cluster) im Spektrum; ** in Klammern: Werte relativ zum unvergifteten Katalysator (s. Tab. 5-8).

Das UV-VIS-Spektrum (nicht gezeigt) zeigte gleiche Lagen der elektronischen Übergänge und gleiche relative Intensitäten in verschiedenen Wellenzahlbereichen wie der unvergiftete Katalysator. Weder im Pulverdiffraktogramm des pulverförmigen noch in dem des monolithischen Katalysators (Gasphasenvergiftung) konnten chromhaltigen Phasen zuzuordnende Reflexe identifiziert werden. In der temperaturprogrammierten Reduktion des mit Chrom belasteten Fe-MFI-Katalysators mit Wasserstoff wurde ein erhöhter Verbrauch von Wasserstoff entsprechend einer Reduktion von Cr-Spezies ebenso nicht festgestellt.

5.3.8 Belastung mit Schwefel als Sulfat

Als Vorläuferverbindung für Schwefel wurde in dieser Arbeit Ammoniumsulfat genutzt. Die Nutzung von Ammoniumsulfat als Vorläuferverbindung basiert auf der Annahme, dass aus SO₂ (primäres Verbrennungsprodukt) Schwefeltrioxid am oxidationsaktiven Katalysator gebildet wird bzw. dass Sulfate durch die Verbrennung von speziellen Motoröladditiven gebildet werden können.

Nach Cheng et al. [195] wird an zeolithischen SCR-Katalysatoren unter den Bedingungen der Diesellabgaskatalyse Schwefel nur in Form von Sulfaten adsorbiert. Die Katalysatoren reagieren nicht mit SO₂, weisen aber eine Speicherfähigkeit für SO₃ auf. Die Deaktivierung durch Sulfate ist thermisch reversibel (quantitative Desorption von SO_x und Regeneration der Aktivität). Regenerationstemperaturen sinken mit steigendem Wassergehalt des Abgases und liegen zwischen 350 °C und 770 °C [195].

Den Effekt der Sulfatisierung von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren mit Ammoniumsulfat in Hochdurchsatzuntersuchungen zeigt Abbildung 5-44. Ein Rückgang der Katalysatoraktivität wurde in Hochdurchsatzuntersuchungen bei einer Nenntemperatur von 350 °C, nicht jedoch bei einer Nenntemperatur von 450 °C registriert. Im Rahmen der thermischen Vorbehandlung der Substrate für Hochdurchsatzuntersuchungen (24 h, Luft, 550 °C) wurde Schwefel offenbar nicht quantitativ desorbiert.

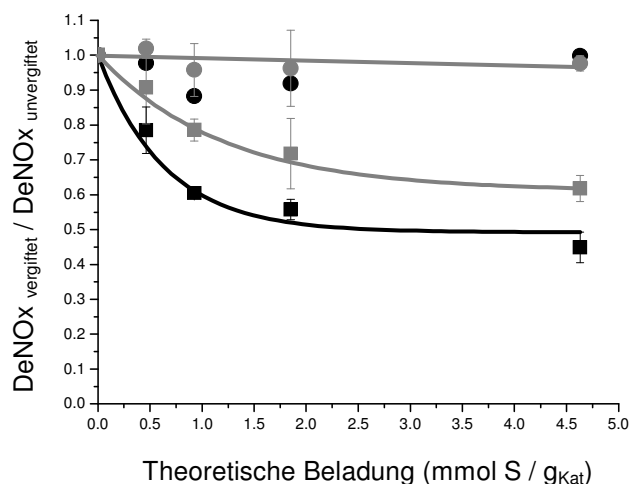


Abbildung 5-44: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen;

● Fe-BEA, 450 °C; ■ Fe-BEA-Katalysator, 350 °C; ● Fe-MFI, 450 °C; ■ Fe-MFI-Katalysator, 350 °C;
1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol.% H₂O, 5 Vol.% CO₂, 8 Vol.% O₂, N₂, GHSV: 50000 h⁻¹.

Diese Resultate entsprechen den Resultaten der Untersuchungen von Long et al. [106], die die Katalysatoraktivität eines Fe-ZSM-5 Katalysatorpulvers bei Präsenz bzw. bei Abwesenheit von 500 vppm SO₂ im Feedgas im stationären Zustand verglichen. Auch nach Long et al. erfolgt die Sorption von Schwefel am Wirtsgitter und/oder am Aktivmetall in Form von Sulfatgruppen, die in den stationären Aktivitätsuntersuchungen aufgrund der SO₂-Oxidationsaktivität des Fe-Zeolith-Katalysators gebildet werden konnten. Aktivitätsverluste bei Präsenz von Schwefeldioxid im Abgas wurden bis zu Messtemperaturen von 350 °C festgestellt. Oberhalb von 400 °C wurde jedoch eine leichte Aktivierung des Katalysators registriert. Diese Aktivierung bei hohen Temperaturen wurde der Bereitstellung zusätzlicher Sorptionsplätze für Ammoniak, mithin einer Erhöhung der Ammoniakspeicherkapazität bei hohen Temperaturen, zugeschrieben. Eine thermische Regeneration (im wasserhaltigen Abgas) der Katalysatoren während des Messprozesses der Hochdurchsatzuntersuchungen kann aber nicht ausgeschlossen werden. Bei Anwendung des Gasphasenverfahrens (vgl. Pkt. 4.4.4) zur Belastung eines monolithischen Fe-MFI-Katalysators wurden keine Aktivitätsverluste registriert. Im Einklang damit konnte durch Elementanalyse (ICP-OES) kein Schwefel im katalytischen Washcoat nachgewiesen werden. Es erfolgte also keine thermisch stabile Sorption von SO₃ unter diesen Bedingungen. Trotzdem ist, auch im Abgleich mit bereits vorhandenen, detaillierteren Untersuchungen in der Literatur festzuhalten, dass hohe SO₂-Konzentrationen im Abgas eine Deaktivierung von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren induzieren können. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn eine Oxidation von SO₂ zu SO₃ an einer Komponente des Nachbehandlungssystems erfolgen kann, die Wasserkonzentration im Abgas niedrig ist und das Nachbehandlungssystem bei niedrigen Temperaturen betrieben wird.

5.3.9 Übersicht über Resultate an Fe-Zeolith-Katalysatoren

Über die im obigen Text vorgestellten Untersuchungen hinaus vorgestellten Resultate wurden die Wirkungen der Additive Cer (Ce(NO₃)₃), Aluminium (Al(NO₃)₃) und Chlor (NH₄Cl) auf Fe-Zeolith-Katalysatoren untersucht. Aluminium und Chlor (als Chlorid) waren bei allen Bedingungen in Hochdurchsatzuntersuchungen ohne bedeutenden Effekt auf die beobachteten DeNOx-Aktivitäten. Cerzeolithe sind wie Kupferzeolithe aktive Materialien in der SCR-Reaktion. In Hochdurchsatzuntersuchungen wurden im Mittel leicht steigende DeNOx-Aktivitäten (DeNOx_{relativ} ≈ 1.2) beobachtet, wenn Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren mit Cernitrat imprägniert (Cergehalt: 0.2-1 Ma. %) wurden. Aufgrund einer gegebenen Streuung in den Daten wird eine promotierende Wirkung von Cer auf Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren aber nicht allgemein postuliert. Die folgende Tabelle 5-22 fasst die in Hochdurchsatzuntersuchungen beobachteten Wirkungen anorganischer Additive auf Fe-Zeolith-Katalysatoren für die NH₃-SCR zusammen. In der Wirkung werden an Fe-MFI(ZSM-5)- und an Fe-BEA(Beta)-Katalysatoren vergleichbare Resultate erhalten.

Tabelle 5-22: Qualitative Zusammenfassung der Wirkung anorganischer Additive auf Fe-Zeolith-Katalysatoren in Hochdurchsatzuntersuchungen

	K	Na	Mg	Ca	Al	Cu	Zn	Cr	Fe	Ce	S	P	Cl
Aktivitätsverluste	++	++	+++	++	0	0	+++	0	0	0	+	++	0
Lachgasbildung	0	0	0	0	0	+	0	+++	0	0	0	0	0
Promotierende Wirkung	0	0	0	0	0	++	0	+	+	0+	0	0	0
Überkonsum von NH ₃	0	0	0	0	0	++	0	+	0	0	0	0	0
CO-Oxidationsfähigkeit	0	0	0	0	0	0+	0	0	0	0	0	0	0

Die Wirkungen (Aktivierung, Deaktivierung, kein Effekt) anorganischer Additive, die in Hochdurchsatzuntersuchungen beobachtet wurden, konnten bei Untersuchungen in größerem Maßstab bzw. unter Nutzung größerer Reaktorvolumina („Scale-up“ von Hochdurchsatzuntersuchungen) bestätigt werden. Allerdings gilt diese Aussage vollständig nur bei einer Messtemperatur von 350 °C. Die Evaluierung der Wirkung anorganischer Additive bei dieser Temperatur war, da sie der Temperatur beim quasi-stationären Betrieb der Abgasnachbehandlungssysteme auf Fernstraßen nahe kommt, die primäre Zielsetzung der Untersuchungen. Dies war mit der entwickelten Hochdurchsatztechnologie möglich.

Die Resultate der vorliegenden Hochdurchsatzuntersuchungen geben jedoch nicht in allen Fällen die Wirkungen der anorganischen Additive wieder, die im Rahmen des „Scale-ups“ bei niedrigen Temperaturen und Umsätzen gefunden wurden. Letztere entsprechen Resultaten an pulverförmigen Katalysatoren. Die folgenden Histogramme zeigen, jeweils bei einer Messtemperatur von 350 °C, relative Aktivitäten von mit 0.3 mmol/g_{Kat} Additiv bzw. Gift belasteten pulverförmigen Katalysatoren sowie aus Hochdurchsatzuntersuchungen erwartete Werte (Interpolation zwischen nächstliegenden Messwerten).

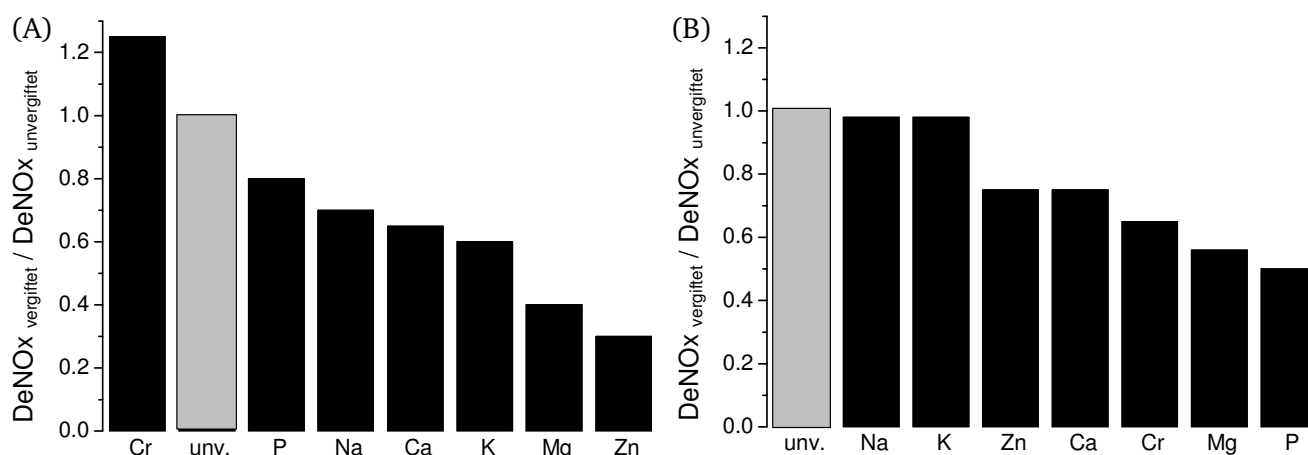


Abbildung 5-45: Qualitativer Vergleich relativer Aktivitäten von Fe-MFI-SCR-Katalysatoren bei einer Additivbeladung von 0.3 mmol / g_{Kat}; beobachtet in (A): Hochdurchsatzgeometrie, T= 350 °C; (B): Pulverreaktor, T= 225 °C; vgl. Punkt 4.4 dieser Arbeit für angewendete, divergierende experimentelle Bedingungen.

Bei niedrigen Temperaturen und Umsätzen und insbesondere an Katalysatorpulvern wird eine geringe oder gar keine Ausprägung von Konzentrationsgradienten über den Washcoat bzw. das Mikroporensystem des zeolithischen Katalysators erwartet. Werden durch anorganische Additive Diffusionsprozesse verlangsamt, aber nicht Reaktivität und Zahl aktiver Metallzentren beeinflusst (z.B. Coking ohne Bedeckung aktiver Zentren, partielle Blockade von Porenmündern, Ioneneintausch), so sind dann in Folge derartiger Deaktivierungsvorgänge nur geringe Aktivitätsverluste messbar.

Aktivitätsverluste, induziert durch Kalium und Natrium, waren ausschließlich, solche durch Zink besonders stark ausgeprägt an monolithischen Katalysatoren im Hochtemperaturbereich beobachtbar. Dies sind nicht oxidationsaktive Metalle, die auf kationischen Positionen im Mikroporensystem

eingelagert werden können. An derartig belasteten, pulverförmigen Fe-MFI-Katalysatoren wird mit angewendeten Charakterisierungsmethoden (H_2 -TPR, NO_2 -TPD, UV-VIS) kein Einfluss der Vergiftung auf Struktur und Reaktivität von Eisen im zeolithischen Wirtsgitter detektiert.

Bei Belastung der Katalysatoren mit den redoxaktiven Metallen Chrom und Kupfer (Fe, Ce) wurden unabhängig von der Reaktorgeometrie Aktivitätserhöhungen in einem bestimmten, mittleren Temperaturbereich erhalten. Die Tieftemperaturaktivität der Materialien (Cr, Cu) ist jedoch verringert, eine Erhöhung der intrinsischen Katalysatoraktivität kann nicht formuliert werden. Die Aktivierung kann auch in der verbesserten Zugänglichkeit oxidationsaktiver (Auftaktschritt der SCR-Reaktion: Oxidation von NO) Metallzentren im Mikroporensystem bestehen. Bei hohen Temperaturen steigt die NH_3 -Oxidationsaktivität dieser Materialien stärker an als die SCR-Aktivität. Die Reduktion von NO_x an chromhaltigen Katalysatoren wird bei 450 °C durch den Konsum des Reduktionsmittels gehemmt.

Im Fall der Belastung der Katalysatoren mit Phosphaten existieren Hinweise auf eine direkte Wechselwirkung eines Giftes mit aktiven Metallzentren im Sinn einer Katalysatorvergiftung nach Bartholomew (irreversible Chemisorption am Metall oder Bildung von inaktiven Eisenphosphaten, vgl. Pkt. 5.4.5). Allerdings reagieren Phosphate auch mit dem zeolithischen Wirtsgitter im Sinn einer Säure-Base-Reaktion; eine folgende Kondensation von Polyphosphaten (nach Damodoran [191]) kann zu beobachteten Aktivitätsverlusten beitragen. Die Sulfatisierung von Fe-MFI-Zeolithen kann Aktivitätsverluste im Tieftemperaturbereich verursachen, ist jedoch thermisch reversibel [195].

6 Zusammenfassung

6.1 Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie für Dieselabgaskatalysatoren

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie, die zur Evaluierung der chemischen Deaktivierung von Katalysatoren, die Bestandteil eines modernen NH_3 -SCR-Abgasnachbehandlungssystems sind, geeignet ist. Die Technologie sollte die Durchführung von 3000 katalytischen Untersuchungen pro Jahr erlauben. Sie sollte in einem Temperaturbereich von 25-450 °C flexibel auf die NO-Oxidations- und die NO-Reduktionskatalyse anwendbar sein. Blindumsätze von Ammoniak, die in sauerstoffreichen Abgasen an erhitzten Rohrleitungssystemen auftreten, waren zu vermeiden. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Untersuchungen und ein niedriger Messfehler wurde angestrebt. Die zeitnahe, quantitative Detektion nicht nur von Katalysatoraktivitäten, sondern auch von Katalysatorselektivitäten im Kontext der unter SCR-Bedingungen möglichen Bildung des Treibhausgases N_2O war eine weitere Anforderung. Die Ausführungsform genutzter Parallelreaktoren sollte sich an den reaktionstechnischen Gegebenheiten der Autoabgaskatalyse orientieren.

Dieses Ziel, die Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie für die Evaluierung der chemischen Deaktivierung von NH_3 -SCR-Katalysatorsystemen, wurde vollständig erreicht. Alle Anforderungen, die mit dem Aufbau der Messmethodik verbunden waren, konnten erfüllt werden.

Die entwickelte Methodik nutzt keramische Wabenkörper mit einer Beschichtung des Aktivmaterials als Parallelreaktoren und gestattete die Durchführung von über 5000 katalytischen Untersuchungen in einem Zeitraum von 18 Monaten. Blindumsätze von Ammoniak sind niedrig ($< 4\%$) bis zu Messtemperaturen von 450 °C. Der absolute Messfehler ist abhängig von der Ausprägung der Zielvariablen. Die relative Genauigkeit der Messmethode (s_i/X_i) beträgt an allen untersuchten Katalysatortypen ≤ 0.1 . Nebenprodukte der NH_3 -SCR-Reaktion können auch in niedrigen Konzentrationen mit einer Genauigkeit von ± 5 vppm detektiert werden. Die Anwendbarkeit der entwickelten Technologie im Temperaturfenster zwischen 25 °C und 450 °C macht sie für künftige Entwicklungsprojekte auf dem Gebiet der NO_x -Reduktionskatalyse besonders geeignet.

6.2 Chemische Deaktivierung von Fe-Zeolith-Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit NH₃

Die ausgeprägtesten Aktivitätsverluste von Fe-Zeolith-Katalysatoren wurden in Hochdurchsatzuntersuchungen in Folge des Eintrags von Zink in das Aktivmaterial verzeichnet. In Folge der Belastung mit 2 Ma. % Zink sank die Aktivität eines Fe-MFI-Katalysators im Mittel um 70 %; ein Fe-BEA-Katalysator wurde nahezu vollständig deaktiviert.

Ebenso resultierte der Eintrag von Alkali- und Erdalkalimetallen in Hochdurchsatzuntersuchungen in deutlichen Aktivitätsverlusten. Das stärkste Katalysatorgift unter den basischen Metallen ist das Magnesium, beobachtete Aktivitätsverluste waren nur unwesentlich schwächer ausgeprägt als im Fall des Zinks. Der Eintrag von 2 Ma. % Kalium, Calcium oder Natrium resultierte im Mittel in Aktivitätsverlusten von ca. 50-60 %.

Im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen wurde beobachtet, dass an einem durch 1.1 Ma. % Kalium belasteten Fe-MFI-Katalysator nennenswerte Restmengen Ammoniak im Austrittsstrom bereits bei niedrigen Verhältnissen von $\text{NH}_{3,\text{ein}}/\text{NO}_{\text{ein}}$ gefunden werden können. Ein Ammoniakdurchbruch von 25 vppm, nach dem die Dosierung im Fahrzeug geregelt wird, wird bereits bei einem Verhältnis von $\alpha = \text{NH}_{3,\text{ein}}/\text{NO}_{\text{ein}}$ von 0.4 und bei einer DeNO_x-Aktivität von 33 % beobachtet. Der Katalysator erreicht die maximale DeNO_x-Aktivität von 48 % (350 °C) bei $\alpha = 0.8$. Auch der unvergiftete Referenzkatalysator erreicht seine maximale DeNO_x-Aktivität von 78 % bei diesem Verhältnis von $\text{NH}_{3,\text{ein}}/\text{NO}_{\text{ein}}$, allerdings wird bei Dosierung geringerer Ammoniakanteile dieser vollständig umgesetzt. Somit ist die Deaktivierung durch Kalium bei einer Regelung der Ammoniakdosierung nach dem Durchbruch stärker ausgeprägt als bei Dosierung gleicher Mengenteile von NH₃ und NO.

In der gleichen Reaktorgeometrie wurde ein gleich behandelter V₂O₅-WO₃/TiO₂-SCR-Katalysator durch Belastung mit 1.2 Ma. % K vollständig inaktiviert. Trotz beobachteter Aktivitätsverluste sind Fe-MFI-Zeolithe resistenter gegenüber der Belastung mit Alkalimetallen als das genannte Konkurrenzsystem und ihre Nutzung ist z.B. bei hohen Biodieselanteilen im Kraftstoff zu empfehlen.

Eine Deaktivierung von Fe-MFI-SCR-Katalysatoren durch Alkalimetalle wurde im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen nur im Hochtemperaturbereich ($T \geq 250^\circ\text{C}$) gemessener Light-off-Kurven beobachtet. An Pulverkatalysatoren war diese im Rahmen durchgeführter Untersuchungen nicht nachweisbar, obwohl durch NH₃-TPD-Untersuchungen festgestellt wurde, dass NH₃-Speicherkapazitäten durch Belastung mit 0.3 mmol/g_{Kat} K oder Na um 50 bzw. 25 % sanken. Ein Verlust von Ammoniakspeicherfähigkeit ist anders als an SCR-Katalysatoren auf Basis des Vanadiums und entgegen Hypothesen in der Literatur kein hinreichendes Kriterium für Aktivitätsverluste von Fe-MFI-Katalysatoren. In Folge der Belastung mit Kalium (Calcium, Zink) kommt es nach UV-VIS-, NO₂-TPD- und H₂-TPR-Untersuchungen auch nicht zu einer Änderung der Struktur und der Reaktivität oder gar zu einer Inaktivierung von Metallzentren (Blockade oder Vergiftung). Es wird angenommen, dass Aktivitätsverluste vor allem auf gestiegene Transporthinderung im Mikroporensystem (Coking ohne Blockade von Aktivzentren, partielle Porenmundblockade oder Ioneneintausch) zurückzuführen sind.

Auch durch Phosphate wurden in Hochdurchsatzexperimenten Aktivitätsverluste induziert. Die Belastung von Fe-MFI-Zeolithen mit 2 Ma. % Phosphor in Form von Phosphat resultierte in Aktivitätsverlusten von ca. 40-60 %. Die Wirkung von Phosphaten konnte auch im Rahmen des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen und an pulverförmigen Katalysatoren im ganzen Temperaturbereich gemessener Light-off-Kurven bestätigt werden. Phosphate reagieren mit dem zeolithischen Wirtsgitter im Sinn einer Säure-Base-Reaktion. Aus H₂-TPR- und UV-VIS-Untersuchungen ergaben sich aber auch Hinweise auf eine Reaktion mit Eisenzentren im Sinn einer chemischen Vergiftung (irreversible Chemisorption oder Bildung von Eisenphosphaten). NO₂-TPD-Experimente an einem mit 2.2 Ma. % P belasteten Katalysator zeigten die vollständige Deaktivierung von 50 % der katalytisch aktiven Fe-Zentren an. Die Reduzierbarkeit des Eisens mit Wasserstoff war deutlich erschwert (H₂-TPR).

Die Belastung der Katalysatoren mit den Übergangsmetallen Eisen, Kupfer und Chrom resultierte in allen Untersuchungen in einer Aktivierung der Katalysatoren in einem bestimmten, mittleren Temperaturbereich (~300-350 °C). Im Tieftemperaturbereich ($T < 250$ °C) gemessener Light-off-Kurven wurden allerdings Aktivitätsverluste erhalten. Insbesondere bei hohen Temperaturen kam es an kupfer-, insbesondere aber an chromhaltigen Katalysatoren zu einer gesteigerten Aktivität in der Direktoxidation von Ammoniak zu Stickstoff und zur Bildung signifikanter Mengen des Treibhausgases N_2O . So wurde an mit 2 Ma. % Chrom belasteten Fe-MFI-Zeolithen bei 450 °C bis zu 30 vppm, an entsprechenden Fe-BEA-Zeolithen sogar bis zu 70 vppm N_2O produziert. Die Adhäsion von Übergangsmetallen aus Motorabrieb muss als eine Ursache in Betracht gezogen werden, wenn an einem derartigen Abgaskatalysator im Automobil mit steigender Betriebszeit ein höherer Ammoniakverbrauch und eine Produktion von Lachgas registriert wird.

7 Anhang

7.1 Katalysatornomenklatur

Die Benennung von Katalysatoren erfolgt zum Zweck einer eindeutigen Kennzeichnung nach folgendem Schema:

Additivgehalt in Ma. % / Additiv_Katalysatortyp_Reaktorgeometrie_Vergiftungsmethode

Die folgenden Tabellen 7-7 bis 7-9 geben die Definitionen für alle verwendeten Kürzel für Katalysatortypen, Reaktorgeometrien und Vergiftungsmethoden.

Tabelle 7-1: Bedeutung genutzter Kürzel zur Bezeichnung eines Katalysatortyps

Kürzel	Bedeutung
Fe-BEA	Fe-Beta-Zeolith für die NH ₃ -SCR, 5.5 Ma. % Fe ₂ O ₃ , Si/Al=25, vgl. Pkt. 4.2.2
Fe-MFI	Fe-ZSM5-Zeolith für die NH ₃ -SCR, 5.5 Ma. % Fe ₂ O ₃ , Si/Al=25, vgl. Pkt. 4.2.2

Tabelle 7-2: Bedeutung genutzter Kürzel zur Bezeichnung einer Reaktorgeometrie

Kürzel	Bedeutung
MC30	„Multichannelreaktor“ für HT-Untersuchungen, 72 cpsi, katalytische Testung einzelner Kanäle Gehalt an Aktivmaterial 30 g/l _{Gesamtvolumen} , vgl. Pkt. 4.1.1
MC45	„Multichannelreaktor“ für HT-Untersuchungen, 72 cpsi, katalytische Testung einzelner Kanäle, Gehalt an Aktivmaterial 45 g/l _{Gesamtvolumen} , vgl. Pkt. 4.1.1
M30	Segment eines monolithischen Fahrzeugkatalysators, 15 cm ³ , 400 cpsi, Gehalt an Aktivmaterial 30 g/l _{Gesamtvolumen} , vgl. Pkt. 4.1.2
M90	Segment eines monolithischen Fahrzeugkatalysators, 15 cm ³ , 400 cpsi, Gehalt an Aktivmaterial 90 g/l _{Gesamtvolumen} , vgl. Pkt. 4.1.2
M150	Segment eines monolithischen Fahrzeugkatalysators, 15 cm ³ , 400 cpsi, Gehalt an Aktivmaterial 150 g/l _{Gesamtvolumen} , vgl. Pkt. 4.1.2
P	Pulverförmiger Katalysator, Pulverreaktor, , vgl. Pkt. 4.6.3

Tabelle 7-3: Bedeutung genutzter Kürzel zur Bezeichnung eines Vergiftungsverfahrens

Kürzel	Bedeutung
PIW	„pseudo-incipient wetness“ Prozedur für Präparation von Bibliotheken (HT) vgl. Pkt. 4.4.2
GP	Vergiftung aus der Gasphase, „Scale-up“ von HT-Untersuchungen, vgl. Pkt. 4.4.4
KIW	Kurzzeitimprägnierung monolithischer Katalysatoren , vgl. Pkt. 4.4.3
IW	„incipient wetness“ Prozedur zur Vergiftung von Pulverkatalysatoren, vgl. Pkt. 4.5

7.2 Auswertung katalytischer Tests: Berechnung primärer Zielgrößen

Die Berechnung der Zielgrößen Ausbeute, Umsatz und Selektivität erfolgte wie im Folgenden gegeben:

NO-Umsatz

$$X_{NO} = \frac{(NO_{Ein} - NO_{Aus})}{NO_{Ein}} \quad (7-1)$$

NH₃-Umsatz

$$X_{NH_3} = \frac{(NH_{3,Ein} - NH_{3,Aus})}{NH_{3,Ein}} \quad (7-2)$$

Stickstoffausbeute

$$Y_{N_2} (\%) = DeNO_x (\%) = \frac{NO_{Ein} - (NO_{Aus} + NO_{2,Aus} + (N_2O_{Aus} - N_2O_{OFFSET}))}{NO_{Ein}} \quad (7-3)$$

NO₂-Ausbeute

$$Y_{NO_2} (\%) = \frac{NO_{2,aus}}{NO_{Ein}} \quad (7-4)$$

Selektivität der Umsetzung von NO zu Stickstoff in der SCR-Reaktion

$$S_{N_2} = \frac{Y_{N_2}}{X_{NO}} \quad (7-5)$$

Selektivität der Umsetzung von NO zu N₂O in der SCR-Reaktion

$$S_{N_2O} = \frac{N_2O_{Aus}}{(NO_{Ein} - NO_{Aus})} \quad (7-6)$$

unter der Annahme, dass Lachgas gemäß Tronconi et al. [109] in einer 1:1-Reaktion aus Stickstoffmonoxid und Ammoniak entsteht

Selektivität der Umsetzung von NH₃ zu Stickstoff in der SCR-Reaktion

$$S_{NH_3 \rightarrow N_2} = \frac{Y_{N_2}}{a \bullet X_{NH_3}} \quad (7-7)$$

Berechnung relativer Ausbeuten/Aktivitäten

$$\bar{Y}_{unvergiftet} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_{i,unvergiftet} \quad Y_{rel} = \frac{Y}{\bar{Y}_{unvergiftet}} \quad \bar{Y}_{rel} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Y_{rel} \quad (7-8)-(7-10)$$

über jeweils eine Katalysatorbibliothek;

über alle gleich behandelte/präparierte Bibliotheken

7.3 Tabellarische Dokumentation von Ergebnissen katalytischer Tests

7.3.1 Ergebnisse der Hochdurchsatzuntersuchungen: Fe-MFI-Zeolithe

Die folgenden Tabellen zeigen Daten bei Untersuchung der Katalysatorbibliotheken mit der (internen) Bezeichnung FVV 172/174, über die im Rahmen dieser Arbeit berichtet wurde. In Tabelle 7-1 bis 7-13 sind Daten bei einer Nenntemperatur von 350 °C gegeben. Resultate bei 450 °C zeigen die Tabellen 7-14 bis 7-26.

Die Gaszusammensetzung war in diesen Untersuchungen immer 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, 8 Vol. % O₂, Rest N₂. Die Gasraumgeschwindigkeit lag bei 50000 h⁻¹. Die mittlere DeNOx-Aktivität der acht unvergifteten Einzelkanäle des „Multichannelreaktors“ lag bei ca. 28 % (350 °C) bzw. ca. 73 % (450 °C).

Tabelle 7-1: Ergebnisse an calciumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	17.6	87	73	0.59
0.5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	24.4	90	78	0.81
Ø				0.7
1Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	14.8	85	72	0.49
1Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	19.6	88	77	0.65
Ø				0.57
2Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	10.1	79	64	0.34
2Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	15.8	85	75	0.53
Ø				0.44
5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	1.6	36	22	0.05
5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	1.3	28	19	0.04
Ø				0.05

Tabelle 7-2: Ergebnisse an cerhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	32.1	92	85	1.07
0.2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	26.7	91	80	0.89
Ø				0.98
0.5Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	37.3	92	85	1.24
0.5Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	28.6	91	81	0.95
Ø				1.1
1Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	32.1	91	84	1.07
1Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	35.6	93	84	1.19
Ø				1.13
2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	39.7	94	86	1.32
2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	26	91	80	0.87
Ø				1.1

Tabelle 7-3: Ergebnisse an chlorhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	30.2	92	84	1.01
0.5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	29.6	92	82	0.99
Ø				1
1Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	36.3	93	85	1.21
1Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	27.7	91	79	0.92
Ø				1.06
2Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	35.6	93	85	1.19
2Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	34.6	93	84	1.15
Ø				1.17
5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	26.2	91	83	0.87
5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	32.8	92	82	1.09
Ø				0.98

Tabelle 7-4: Ergebnisse an chromhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	38.2	93	89	1.27
0.2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	32.9	92	81	1.1
Ø				1.19
0.5Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	32.7	92	86	1.09
0.5Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	33.9	92	81	1.13
Ø				1.11
1Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	38.2	92	85	1.27
1Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	44.2	94	89	1.47
Ø				1.37
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	33.1	91	82	1.16
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	37.6	92	83	1.34
Ø				1.25

Tabelle 7-5: Ergebnisse an kupferhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	34.9	93	91	1.16
0.2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	36.4	93	87	1.21
Ø				1.18
0.5Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	46.5	95	92	1.55
0.5Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	41.2	93	88	1.37
Ø				1.46
1Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	48.7	94	92	1.62
1Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	53.3	94	91	1.78
Ø				1.7
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	61.6	95	93	2.16
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	57.5	95	91	1.92
Ø				2.1

Tabelle 7-6: Ergebnisse an eisenhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	35.5	93	84	1.18
0.5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	32.6	93	84	1.09
Ø				1.14
1Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	40.8	94	89	1.36
1Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	29.7	92	83	0.99
Ø				1.18
2Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	45.1	95	91	1.5
2Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	33.4	93	85	1.11
Ø				1.3
5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	53.6	95	94	1.79
5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	28.1	91	82	0.94
Ø				1.38

Tabelle 7-7: Ergebnisse an kaliumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2K_Fe-MFI_MC30_PIW	26.2	91	82	0.87
0.2K_Fe-MFI_MC30_PIW	23.2	90	79	0.77
Ø				0.83
0.5K_Fe-MFI_MC30_PIW	25.4	90	80	0.85
0.5K_Fe-MFI_MC30_PIW	23.1	90	77	0.77
Ø				0.82
1K_Fe-MFI_MC30_PIW	17.8	87	75	0.59
1K_Fe-MFI_MC30_PIW	17.6	87	73	0.59
Ø				0.59
2K_Fe-MFI_MC30_PIW	10.2	79	63	0.34
2K_Fe-MFI_MC30_PIW	13.3	83	69	0.44
Ø				0.39

Tabelle 7-8: Ergebnisse an magnesiumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	25.6	91	80	0.85
0.2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	23.8	90	80	0.79
Ø				0.83
0.5Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	18.5	88	77	0.62
0.5Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	11.9	81	66	0.4
Ø				0.51
1Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	4.6	62	46	0.15
1Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	6.7	70	55	0.22
Ø				0.19
2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	3.5	56	38	0.12
2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	1.7	35	24	0.06
Ø				0.09

Tabelle 7-9: Ergebnisse an natriumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	21.3	89	77	0.71
0.5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	24.5	90	86	0.82
Ø				0.76
1Na_Fe-MFI_MC30_PIW	15.4	85	71	0.51
1Na_Fe-MFI_MC30_PIW	18.2	87	80	0.61
Ø				0.56
2Na_Fe-MFI_MC30_PIW	8.4	76	58	0.28
2Na_Fe-MFI_MC30_PIW	7	71	46	0.23
Ø				0.26
5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	0	-	-	0
5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	0	-	-	0
Ø				0

Tabelle 7-10: Ergebnisse an phosphorhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5P_Fe-MFI_MC30_PIW	26.2	91	84	0.87
0.5P_Fe-MFI_MC30_PIW	30.4	91	84	1.01
Ø				0.93
1P_Fe-MFI_MC30_PIW	17.6	87	76	0.59
1P_Fe-MFI_MC30_PIW	24.8	90	84	0.83
Ø				0.71
2P_Fe-MFI_MC30_PIW	9.4	77	67	0.31
2P_Fe-MFI_MC30_PIW	9	76	60	0.3
Ø				0.3
5P_Fe-MFI_MC30_PIW	1.8	39	22	0.06
5P_Fe-MFI_MC30_PIW	0.9	24	13	0.03
Ø				0.05

Tabelle 7-11: Ergebnisse an schwefelhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5S_Fe-MFI_MC30_PIW	22.6	89	78	0.75
0.5S_Fe-MFI_MC30_PIW	26.6	91	81	0.89
Ø				0.82
1S_Fe-MFI_MC30_PIW	21.9	89	74	0.73
1S_Fe-MFI_MC30_PIW	20.7	88	76	0.69
Ø				0.71
2S_Fe-MFI_MC30_PIW	23.3	90	81	0.78
2S_Fe-MFI_MC30_PIW	15.6	85	73	0.52
Ø				0.65
5S_Fe-MFI_MC30_PIW	21.3	89	83	0.71
5S_Fe-MFI_MC30_PIW	12.2	81	67	0.41
Ø				0.56

Tabelle 7-12: Ergebnisse an zinkhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	30.2	92	83	1.01
0.5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	20.7	88	78	0.69
Ø				0.81
1Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	15.9	85	73	0.53
1Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	14.7	84	72	0.49
Ø				0.51
2Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	8.8	77	59	0.29
2Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	5.8	67	50	0.19
Ø				0.24
5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	0	0	0	0
5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	0	0	0	0
Ø				0

Tabelle 7-13: Ergebnisse an aluminiumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	33.9	93	83	1.13
0.2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	31.4	94	74	1.05
Ø				1.09
0.5Al_Fe-MFI_MC30_PIW	36.8	94	84	1.23
0.5Al_Fe-MFI_MC30_PIW	31.2	93	70	1.04
Ø				1.13
1Al_Fe-MFI_MC30_PIW	33.6	93	81	1.12
1Al_Fe-MFI_MC30_PIW	30	93	76	1
Ø				1.06
2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	32.9	93	81	1.1
2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	27.3	91	81	0.91
Ø				0.96

Tabelle 7-14: Ergebnisse an aluminiumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	67.7	97	91	0.93
0.2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	76.7	97	95	1.05
Ø				0.99
0.5Al_Fe-MFI_MC30_PIW	76.8	97	94	1.05
0.5Al_Fe-MFI_MC30_PIW	70.9	97	94	0.97
Ø				1.01
1Al_Fe-MFI_MC30_PIW	74.8	97	94	1.03
1Al_Fe-MFI_MC30_PIW	71.1	97	92	0.97
Ø				1
2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	72	97	92	0.99
2Al_Fe-MFI_MC30_PIW	62.5	96	89	0.86
Ø				0.93

Tabelle 7-15: Ergebnisse an calciumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	47	95	85	0.64
0.5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	67.4	96	94	0.92
Ø				0.78
1Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	45	94	84	0.62
1Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	58.8	95	91	0.81
Ø				0.71
2Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	28.9	91	70	0.4
2Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	47.7	95	82	0.65
Ø				0.53
5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	7.6	70	41	0.1
5Ca_Fe-MFI_MC30_PIW	21.9	87	64	0.3
Ø				0.2

Tabelle 7-16: Ergebnisse an cerhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	83.4	93	96	1.14
0.2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	71.8	93	97	0.98
Ø				1.06
0.5Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	84.4	88	94	1.16
0.5Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	76.7	91	96	1.05
Ø				1.1
1Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	80.9	89	96	1.11
1Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	75.4	90	96	1.03
Ø				1.07
2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	82.2	96	97	1.13
2Ce_Fe-MFI_MC30_PIW	70.3	94	97	0.96
Ø				1.04

Tabelle 7-17: Ergebnisse an chlorhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	62.8	96	89	0.86
0.5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	69.8	97	92	0.96
Ø				0.91
1Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	70.1	97	91	0.96
1Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	72.6	97	93	0.99
Ø				0.98
2Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	75.8	97	91	1.04
2Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	78.7	97	93	1.08
Ø				1.06
5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	66.1	96	91	0.91
5Cl_Fe-MFI_MC30_PIW	78.3	96	92	1.07
Ø				0.99

Tabelle 7-18: Ergebnisse an chromhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	77.7	96	89	1.07
0.2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	78.7	96	91	1.08
Ø				1.07
0.5Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	80.4	96	92	1.1
0.5Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	78.5	96	89	1.08
Ø				1.1
1Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	81.5	96	91	1.12
1Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	80.7	96	89	1.11
Ø				1.12
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	78.8	95	87	1.06
2Cr_Fe-MFI_MC30_PIW	78.2	95	88	1.05
Ø				1.05

Tabelle 7-19: Ergebnisse an kupferhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	64.6	96	88	0.88
0.2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	85.2	97	91	1.17
Ø				1.02
0.5Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	71.5	96	88	0.98
0.5Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	78.7	97	91	1.08
Ø				1.03
1Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	74.6	96	87	1.02
1Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	76.7	97	91	1.05
Ø				1.04
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	75.5	95	83	1.03
2Cu_Fe-MFI_MC30_PIW	77.8	96	86	1.07
Ø				1.05

Tabelle 7-20: Ergebnisse an eisenhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	68.1	96	91	0.93
0.5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	75.8	97	93	1.04
Ø				0.98
1Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	73.8	97	91	1.01
1Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	73.7	97	93	1.01
Ø				1.01
2Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	73.9	97	90	1.01
2Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	73.9	97	93	1.01
Ø				1.01
5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	73.3	96	87	1
5Fe_Fe-MFI_MC30_PIW	70.9	97	92	0.97
Ø				0.98

Tabelle 7-21: Ergebnisse an kaliumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2K_Fe-MFI_MC30_PIW	56.9	96	88	0.78
0.2K_Fe-MFI_MC30_PIW	67.9	96	90	0.93
Ø				0.85
0.5K_Fe-MFI_MC30_PIW	51.4	95	85	0.7
0.5K_Fe-MFI_MC30_PIW	59.6	96	88	0.82
Ø				0.76
1K_Fe-MFI_MC30_PIW	44.3	94	82	0.61
1K_Fe-MFI_MC30_PIW	48.5	95	84	0.66
Ø				0.63
2K_Fe-MFI_MC30_PIW	23.8	89	70	0.33
2K_Fe-MFI_MC30_PIW	39.5	93	81	0.54
Ø				0.43

Tabelle 7-22: Ergebnisse an magnesiumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	64.2	96	88	0.88
0.2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	57.6	96	90	0.79
Ø				0.84
0.5Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	48.3	95	85	0.66
0.5Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	44	94	81	0.6
Ø				0.63
1Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	17.5	85	62	0.24
1Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	28	90	70	0.38
Ø				0.31
2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	16.3	84	58	0.22
2Mg_Fe-MFI_MC30_PIW	15.7	80	51	0.21
Ø				0.21

Tabelle 7-23: Ergebnisse an natriumhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	57.9	96	88	0.79
0.5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	58.5	96	87	0.8
Ø				0.8
1Na_Fe-MFI_MC30_PIW	46.5	95	85	0.64
1Na_Fe-MFI_MC30_PIW	46.4	94	85	0.64
Ø				0.64
2Na_Fe-MFI_MC30_PIW	32.2	92	76	0.44
2Na_Fe-MFI_MC30_PIW	25.1	89	66	0.34
Ø				0.39
5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	1.5	31	12	0.02
5Na_Fe-MFI_MC30_PIW	7.1	68	37	0.1
Ø				0.06

Tabelle 7-24: Ergebnisse an phosphorhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5P_Fe-MFI_MC30_PIW	62.8	96	89	0.86
0.5P_Fe-MFI_MC30_PIW	71.8	95	87	0.98
Ø				0.92
1P_Fe-MFI_MC30_PIW	53.1	95	84	0.73
1P_Fe-MFI_MC30_PIW	60.8	96	87	0.83
Ø				0.78
2P_Fe-MFI_MC30_PIW	34	92	75	0.47
2P_Fe-MFI_MC30_PIW	35	93	77	0.48
Ø				0.48
5P_Fe-MFI_MC30_PIW	12	79	51	0.17
5P_Fe-MFI_MC30_PIW	8.5	73	39	0.12
Ø				0.14

Tabelle 7-25: Ergebnisse an schwefelhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5S_Fe-MFI_MC30_PIW	76.1	97	91	1.04
0.5S_Fe-MFI_MC30_PIW	73.3	97	94	1
Ø				1.02
1S_Fe-MFI_MC30_PIW	74.1	97	93	1.02
1S_Fe-MFI_MC30_PIW	66.3	97	91	0.91
Ø				0.96
2S_Fe-MFI_MC30_PIW	76.2	97	93	1.04
2S_Fe-MFI_MC30_PIW	64.9	96	90	0.89
Ø				0.96
5S_Fe-MFI_MC30_PIW	75.8	96	92	1.04
5S_Fe-MFI_MC30_PIW	52.7	95	87	0.72
Ø				0.88

Tabelle 7-26: Ergebnisse an zinkhaltigen Fe-MFI-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	62.2	96	89	0.85
0.5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	60.2	96	89	0.82
Ø				0.84
1Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	48.5	95	85	0.66
1Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	50.1	95	84	0.69
Ø				0.67
2Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	23.2	89	70	0.32
2Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	22.3	90	71	0.3
Ø				0.31
5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	5	60	32	0.07
5Zn_Fe-MFI_MC30_PIW	9.3	74	44	0.13
Ø				0.1

7.3.2 Ergebnisse der Hochdurchsatzuntersuchungen: Fe-BEA-Zeolithe

Die folgenden Tabellen zeigen Daten bei Untersuchung der Katalysatorbibliotheken mit der (internen) Bezeichnung FVV 172/174, über die im Rahmen dieser Arbeit berichtet wurde. In Tabelle 7-27 bis 7-39 sind Daten bei einer Nenntemperatur von 350 °C gegeben. Resultate bei 450 °C zeigen die Tabellen 7-14 bis 7-26.

Die Gaszusammensetzung war in diesen Untersuchungen immer 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, 8 Vol. % O₂, Rest N₂. Die Gasraumgeschwindigkeit lag bei 50000 h⁻¹. Die mittlere DeNOx-Aktivität der acht unvergifteten Einzelkanäle des „Multichannelreaktors“ lag bei ca. 26 % (350 °C) bzw. ca. 56 % (450 °C).

Tabelle 7-27: Ergebnisse an calciumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	17.1	86	78	0.66
0.5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	15.1	85	76	0.58
Ø				0.62
1Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	7.6	73	60	0.29
1Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	6.1	69	53	0.23
Ø				0.26
2Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	1.5	32	21	0.06
2Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	0.7	18	10	0.03
Ø				0.04
5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	0	0	0	0
5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	6.8	70	50	0.26
Ø				0.13

Tabelle 7-28: Ergebnisse an cerhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	30.1	91	87	1.16
0.2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	31.4	76	81	1.21
Ø				1.18
0.5Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	32.4	91	84	1.25
0.5Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	25.3	91	84	0.97
Ø				1.11
1Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	31.7	92	87	1.22
1Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	24.2	90	83	0.93
Ø				1.07
2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	34.5	93	89	1.33
2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	25.2	90	79	0.97
Ø				1.16

Tabelle 7-29: Ergebnisse an chlorhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	36	94	84	1.38
0.5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	25.8	91	84	0.99
Ø				1.19
1Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	37.3	94	84	1.43
1Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	29	92	82	1.12
Ø				1.27
2Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	35.6	94	84	1.37
2Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	29.6	93	82	1.14
Ø				1.25
5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	33.9	93	83	1.3
5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	29.5	92	83	1.13
Ø				1.21

Tabelle 7-30: Ergebnisse an chromhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	37.8	91	88	1.45
0.2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	31.9	91	85	1.23
Ø				1.34
0.5Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	35.6	91	89	1.37
0.5Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	28.3	89	81	1.09
Ø				1.23
1Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	35.1	90	84	1.35
1Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	29.4	95	82	1.13
Ø				1.23
2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	34.4	89	77	1.32
2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	32	90	82	1.23
Ø				1.28

Tabelle 7-31: Ergebnisse an kupferhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	18.3	87	72	0.7
0.2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	23.3	90	77	0.9
Ø				0.8
0.5Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	18.9	87	65	0.73
0.5Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	22	82	63	0.86
Ø				0.79
1Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	24.1	89	83	0.93
1Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	30.5	90	80	1.17
Ø				1.05
2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	30.6	91	72	1.18
2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	26	90	79	1
Ø				1.09

Tabelle 7-32: Ergebnisse an eisenhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	38.2	94	85	1.47
0.5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	29.3	92	84	1.13
Ø				1.3
1Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	36.8	94	85	1.42
1Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	36.8	89	72	1.42
Ø				1.42
2Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	35.7	94	87	1.37
2Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	33.4	93	84	1.28
Ø				1.33
5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	39.1	94	87	1.5
5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	35.1	94	85	1.35
Ø				1.42

Tabelle 7-33: Ergebnisse an kaliumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2K_Fe-BEA_MC45_PIW	21	89	80	0.81
0.2K_Fe-BEA_MC45_PIW	18.4	88	79	0.71
Ø				0.76
0.5K_Fe-BEA_MC45_PIW	17.4	87	77	0.67
0.5K_Fe-BEA_MC45_PIW	16	86	75	0.62
Ø				0.65
1K_Fe-BEA_MC45_PIW	9.1	76	61	0.35
1K_Fe-BEA_MC45_PIW	8.9	76	62	0.34
Ø				0.35
2K_Fe-BEA_MC45_PIW	2.6	46	31	0.1
2K_Fe-BEA_MC45_PIW	1.8	37	23	0.07
Ø				0.09

Tabelle 7-34: Ergebnisse an magnesiumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	9.8	78	64	0.38
0.2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	6.8	72	56	0.26
Ø				0.32
0.5Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	2.5	45	29	0.1
0.5Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	1.6	34	20	0.06
Ø				0.08
1Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	0.5	13	7	0.02
1Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	0.7	18	11	0.03
Ø				0.02
2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	1	24	13	0.04
2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	0.7	18	12	0.03
Ø				0.04

Tabelle 7-35: Ergebnisse an natriumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	13.6	83	72	0.52
0.5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	10.3	79	70	0.4
Ø				0.46
1Na_Fe-BEA_MC45_PIW	5	63	47	0.19
1Na_Fe-BEA_MC45_PIW	1.6	35	23	0.06
Ø				0.12
2Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
2Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0
5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0

Tabelle 7-36: Ergebnisse an phosphorhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5P_Fe-BEA_MC45_PIW	14.1	84	71	0.54
0.5P_Fe-BEA_MC45_PIW	25.3	90	84	0.97
Ø				0.79
1P_Fe-BEA_MC45_PIW	7.8	74	58	0.3
1P_Fe-BEA_MC45_PIW	6.6	69	53	0.25
Ø				0.27
2P_Fe-BEA_MC45_PIW	2.1	42	26	0.08
2P_Fe-BEA_MC45_PIW	0.6	16	9	0.02
Ø				0.05
5P_Fe-BEA_MC45_PIW	0	0	0	0
5P_Fe-BEA_MC45_PIW	0	0	0	0
Ø				0

Tabelle 7-37: Ergebnisse an schwefelhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5S_Fe-BEA_MC45_PIW	20.3	89	78	0.78
0.5S_Fe-BEA_MC45_PIW	18	87	73	0.69
Ø				0.74
1S_Fe-BEA_MC45_PIW	15	85	72	0.58
1S_Fe-BEA_MC45_PIW	14.5	84	71	0.56
Ø				0.57
2S_Fe-BEA_MC45_PIW	13.1	83	70	0.5
2S_Fe-BEA_MC45_PIW	14.1	84	72	0.54
Ø				0.52
5S_Fe-BEA_MC45_PIW	11.7	81	67	0.45
5S_Fe-BEA_MC45_PIW	10.2	78	65	0.39
Ø				0.42

Tabelle 7-38: Ergebnisse an zinkhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	14.6	84	71	0.56
0.5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	7.8	74	58	0.3
Ø				0.41
1Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	6.3	68	52	0.24
1Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	3.9	59	41	0.15
Ø				0.2
2Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	1.7	35	22	0.07
2Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	2.1	41	27	0.08
Ø				0.07
5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	1.1	25	15	0.04
5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	0.9	20	11	0.03
Ø				0.03

Tabelle 7-39: Ergebnisse an aluminiumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 350 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	31	93	84	1.19
0.2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	28.3	92	82	1.09
Ø				1.14
0.5Al_Fe-BEA_MC45_PIW	31.1	93	83	1.2
0.5Al_Fe-BEA_MC45_PIW	27.1	91	80	1.04
Ø				1.03
1Al_Fe-BEA_MC45_PIW	29.9	92	82	1.15
1Al_Fe-BEA_MC45_PIW	24.1	90	81	0.93
Ø				1.04
2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	29.3	92	81	1.13
2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	26	91	80	1
Ø				1.06

Tabelle 7-40: Ergebnisse an aluminiumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	58.9	97	91	1.05
0.2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	58.1	96	71	1.04
Ø				1.04
0.5Al_Fe-BEA_MC45_PIW	63.7	97	92	1.14
0.5Al_Fe-BEA_MC45_PIW	60.2	95	83	1.08
Ø				1.11
1Al_Fe-BEA_MC45_PIW	56.6	96	86	1.01
1Al_Fe-BEA_MC45_PIW	58.7	96	85	1.05
Ø				1.03
2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	54.3	96	86	0.97
2Al_Fe-BEA_MC45_PIW	59	96	86	1.05
Ø				1.01

Tabelle 7-41: Ergebnisse an calciumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	45.9	95	85	0.82
0.5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	39	93	61	0.7
Ø				0.76
1Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	27.9	91	74	0.5
1Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	24.1	87	47	0.43
Ø				0.47
2Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	3.2	47	16	0.06
2Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	2.4	36	7	0.04
Ø				0.05
5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
5Ca_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0

Tabelle 7-42: Ergebnisse an cerhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	59	94	84	1.05
0.2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	49.2	95	64	0.88
Ø				0.96
0.5Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	65.9	93	82	1.18
0.5Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	58.4	96	76	1.04
Ø				1.11
1Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	66.9	96	91	1.19
1Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	59.7	96	80	1.07
Ø				1.13
2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	74.4	97	96	1.33
2Ce_Fe-BEA_MC45_PIW	62.6	96	76	1.12
Ø				1.22

Tabelle 7-43: Ergebnisse an chlorhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	68.8	97	89	1.23
0.5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	61	96	87	1.09
Ø				1.16
1Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	73.8	97	90	1.32
1Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	62.6	97	75	1.12
Ø				1.22
2Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	74.8	98	91	1.34
2Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	64.8	97	79	1.16
Ø				1.25
5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	72.5	97	91	1.29
5Cl_Fe-BEA_MC45_PIW	64.9	97	78	1.16
Ø				1.22

Tabelle 7-44: Ergebnisse an chromhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	70.3	91	79	1.26
0.2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	67.2	92	75	1.2
Ø				1.23
0.5Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	67.4	90	81	1.2
0.5Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	66.4	91	72	1.19
Ø				1.2
1Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	64.7	89	75	1.16
1Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	62.5	89	67	1.12
Ø				1.14
2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	63.6	88	69	1.14
2Cr_Fe-BEA_MC45_PIW	61.7	88	65	1.1
Ø				1.12

Tabelle 7-45: Ergebnisse an kupferhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	37.4	93	70	0.66
0.2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	66	88	78	1.17
Ø				0.91
0.5Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	41.1	93	72	0.73
0.5Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	33.3	90	55	0.59
Ø				0.61
1Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	73.2	94	78	1.3
1Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	43.6	93	62	0.78
Ø				1.04
2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	63.1	94	82	1.12
2Cu_Fe-BEA_MC45_PIW	51.8	93	68	0.93
Ø				1.02

Tabelle 7-46: Ergebnisse an eisenhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	75.8	98	91	1.35
0.5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	66.7	97	89	1.19
Ø				1.27
1Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	75.5	98	90	1.35
1Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	67.9	97	90	1.21
Ø				1.28
2Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	75.1	97	89	1.34
2Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	73.8	97	91	1.32
Ø				1.33
5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	79	98	92	1.41
5Fe_Fe-BEA_MC45_PIW	71.4	97	80	1.28
Ø				1.35

Tabelle 7-47: Ergebnisse an kaliumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2K_Fe-BEA_MC45_PIW	44.1	94	78	0.79
0.2K_Fe-BEA_MC45_PIW	42.5	94	80	0.76
Ø				0.77
0.5K_Fe-BEA_MC45_PIW	35.6	92	71	0.64
0.5K_Fe-BEA_MC45_PIW	34.4	92	72	0.61
Ø				0.62
1K_Fe-BEA_MC45_PIW	17.3	84	51	0.31
1K_Fe-BEA_MC45_PIW	20.8	86	57	0.37
Ø				0.33
2K_Fe-BEA_MC45_PIW	4.3	55	22	0.08
2K_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0.04

Tabelle 7-48: Ergebnisse an magnesiumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	32.7	92	76	0.58
0.2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	24.8	89	70	0.44
Ø				0.51
0.5Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	8.5	71	35	0.15
0.5Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	8.1	70	40	0.14
Ø				0.15
1Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	0.1	-	-	0
1Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	3.2	46	18	0.06
Ø				0.03
2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	0.1	-	-	0
2Mg_Fe-BEA_MC45_PIW	1	-	-	0.02
Ø				0

Tabelle 7-49: Ergebnisse an natriumhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	29.3	90	70	0.52
0.5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	19.6	83	38	0.35
Ø				0.43
1Na_Fe-BEA_MC45_PIW	10.5	77	48	0.19
1Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0.1
2Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
2Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0
5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
5Na_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0

Tabelle 7-50: Ergebnisse an phosphorhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5P_Fe-BEA_MC45_PIW	40.7	94	77	0.73
0.5P_Fe-BEA_MC45_PIW	53.5	94	72	0.96
Ø				0.84
1P_Fe-BEA_MC45_PIW	24.2	88	63	0.43
1P_Fe-BEA_MC45_PIW	19.2	84	43	0.34
Ø				0.39
2P_Fe-BEA_MC45_PIW	4.6	55	21	0.08
2P_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0.04
5P_Fe-BEA_MC45_PIW	0.2	-	-	0
5P_Fe-BEA_MC45_PIW	0	-	-	0
Ø				0

Tabelle 7-51: Ergebnisse an schwefelhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5S_Fe-BEA_MC45_PIW	54.7	96	85	0.98
0.5S_Fe-BEA_MC45_PIW	56	88	93	1
Ø				0.99
1S_Fe-BEA_MC45_PIW	45.9	95	80	0.82
1S_Fe-BEA_MC45_PIW	52.9	96	84	0.94
Ø				0.88
2S_Fe-BEA_MC45_PIW	47.5	95	83	0.85
2S_Fe-BEA_MC45_PIW	55.4	96	87	0.99
Ø				0.92
5S_Fe-BEA_MC45_PIW	55.5	96	88	0.99
5S_Fe-BEA_MC45_PIW	57.3	96	89	1.03
Ø				1.02

Tabelle 7-52: Ergebnisse an zinkhaltigen Fe-BEA-Katalysatoren in Hochdurchsatzgeometrie, 450 °C

Katalysator	DeNOx [%]	S _{NO} [%]	S _{NH3} [%]	DeNOx _{relativ}
0.5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	36.9	93	76	0.66
0.5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	25.9	89	68	0.46
Ø				0.56
1Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	22.9	89	69	0.41
1Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	12.6	78	48	0.23
Ø				0.31
2Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	7.2	69	34	0.13
2Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	4.8	57	25	0.09
Ø				0.11
5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	1.5	31	9	0.03
5Zn_Fe-BEA_MC45_PIW	0.8	17	4	0.01
Ø				0.02

7.3.3 Ergebnisse des „Scale-ups“ von Hochdurchsatzuntersuchungen

Die folgenden Tabellen zeigen Daten bei Untersuchung von monolithischen Fe-MFI-Katalysatoren mit einem Gesamtvolumen von 15 cm³, die zum Zweck der Überprüfung von Resultaten der Hochdurchsatzuntersuchungen aus der Gasphase vergiftet wurden. Gegeben sind Daten bei einer Dosierung von gleichen Anteilen des Oxidations- und des Reduktionsmittels bei Temperaturen von 200, 250, 350 und 450 °C. Die Gaszusammensetzung war in diesen Untersuchungen immer 1000 vppm NO, 1000 vppm NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, 8 Vol. % O₂, Rest N₂. Die Gasraumgeschwindigkeit lag bei 50000 h⁻¹.

Es sind weiterhin Aktivitätsdaten bei einem Ammoniakdurchbruch von 25 vppm entsprechend der Betriebsweise im Fahrzeug gegeben. Diese Daten wurden nach dem Messprinzip der α -Titration erhalten (vgl. Pkt 5.2.1).

Die beiden rechts beziehen sich jeweils auf einen nicht mit Gift belasteten, ansonsten jedoch gleich behandelten Katalysator (hydrothermal gealtert).

Tabelle 7-53: Ergebnisse an 0.06Ca_Fe-MFI_M90_GP (RFA)

0.06Ca_Fe-MFI_M90_GP (RFA)				
	Vergiftet, NH ₃ -Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNOx (%) (200/250/350/450 °C)	7/17/72/93 %	3/13/73/92 %	6/17/68/85 %	3/12.5/68/87 %
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./88/99/99 %	k.A./93/99/99 %	k.A./91/99/99 %	79/94/99/99 %
S _{NH3} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./79/91/91 %	k.A./75/88/91 %	k.A./79/92/90 %	63/73/89/90 %
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	7/6/0/6 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	3/3/4/0 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Tabelle 7-54: Ergebnisse an 0.6Cr_Fe-MFI_M90_GP

0.6Cr_Fe-MFI_M90_GP (RFA)				
	Vergiftet, NH ₃ -Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNOx (%) (200/250/350/450 °C)	2±2/14/70/-	0/9/74/46	6/17/68/85	3/12.5/68/87
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./91/97/-	k.A./90/97/87	k.A./91/99/99	79/94/99/99
S _{NH3} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./71/83/-	k.A./70/80/46	k.A./79/92/90	63/73/89/90
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	8/6/0/42 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	4/4/24/26 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Tabelle 7-55: Ergebnisse an 0.15Cu_Fe-MFI_M90_GP

0.15Cu_Fe-MFI_M90_GP (RFA)				
	Vergiftet, NH ₃ -Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNO _x (%) (200/250/350/450 °C)	3±2/15/70/- %	1±2/11/71/84 %	6/17/68/85 %	3/12.5/68/87 %
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./92/97 %	k.A./93/99/99 %	k.A./91/99/99	79/94/99/99
S _{NH₃} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./73/90/- %	69/83/87/84 %	k.A./79/92/90	63/73/89/90
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	6/6/1/6 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	4/4/10/9 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Tabelle 7-56: Ergebnisse an 0.1Zn_Fe-MFI_M90_GP

0.1Zn_Fe-MFI_M90_GP (RFA)				
	Vergiftet, NH ₃ -Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNO _x (%) (200/250/350/450 °C)	7/17/58/84	4/12/64/84	6/17/68/85 %	3/12.5/68/87 %
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./95/97/98	83./93/99/98	k.A./91/99/99	79/94/99/99
S _{NH₃} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./91/95/85	54/77/92/86	k.A./79/92/90	63/73/89/90
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	7/6/2/14 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	3/4/6/0 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Tabelle 7-57: Ergebnisse an 0.6P_Fe-MFI_M90_GP (ICP)

0.6P_Fe-MFI_M90_GP (ICP)				
	Vergiftet, NH ₃ - Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNO _x (%) (200/250/350/450 °C)	6/17/50/79 %	4/10/50/85	6/17/68/85 %	3/12.5/68/87 %
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./97/99/100	86/94/99/99	k.A./91/99/99	79/94/99/99
S _{NH₃} (%) (200/250/350/450 °C)	k.A./99/96/92	k.A./k.A./93/90	k.A./79/92/90	63/73/89/90
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	6/5/1/0 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	0/2/4/0 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Tabelle 7-58: Ergebnisse an Cl_Fe-MFI_M90_GP

Cl_Fe-MFI_M90_GP (Gehalt unbekannt, Durchsatz: 3mmol HCl)				
	Vergiftet, NH ₃ -Slip=25 ppm	Vergiftet, NO=NH ₃ =1000 ppm	Hydrothermal gealtert, NH ₃ -Slip=25 ppm	Hydrothermal gealtert, NO=NH ₃ =1000 ppm
DeNO _x (%) (200/250/350/450 °C)	10 / 16 / 58 / 90 %	5/11/57/89 %	6/17/68/85 %	3/12.5/68/87 %
S _{NO} (%) (200/250/350/450 °C)	92/89/99/99	83/92/99/99	k.A./91/99/99	79/94/99/99
S _{NH₃} (%) (200/250/350/450 °C)	59/60/86/88	k.A./73/84/89	k.A./79/92/90	63/73/89/90
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	-	7/6/2/0 vppm	-	7/6/1/11 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	-	4/4/6/1 vppm	-	3/4/4/0 vppm

Die in den folgenden Tabellen 7-59 und 7-60 gegebenen Daten zu aus der Gasphase mit Kalium bzw. Natrium belasteten Katalysatoren wurden, im Gegensatz zu oben gegebenen Werten, erhalten, indem der Ammoniak Eintritt so geregelt wurde, dass entsprechend der Betriebsweise im Fahrzeug im Austrittsstrom eine Ammoniakkonzentration von 25 vppm vorlag. Die Gaszusammensetzung war 1000 vppm NO, NH₃, 1000 vppm CO, 5 Vol. % H₂O, 5 Vol. % CO₂, 8 Vol. % O₂, Rest N₂. Der Wert α gibt dabei das Verhältnis von dosiertem Ammoniak zu dosiertem Stickstoffmonoxid an.

Tabelle 7-59: Ergebnisse an zinkhaltigen 2.4K_Fe-MFI_M30_GP

2.4K_Fe-MFI_M30_GP (RFA)			
Alle Werte bei 25 ppm NH ₃ -Slip	vergiftet	Nur thermisch behandelt	Hydrothermal gealtert
DeNO _x (200/250/350/450 °C)	1/5/12/18 %	1/8/34/64 %	1/5/25/52 %
α (NH ₃ dos./NO dos.; 200/250/350/450 °C)	0.05/0.07/0.15/0.21	0.07/0.13/0.37/0.67	0.07/0.1/0.28/ 0.54
S _{NO} (200/250/350/450 °C)	k.A./k.A./93/96 %	k.A./92/98/99 %	k.A./85/98/99 %
S _{NH₃} (200/250/350/450 °C)	k.A./k.A./94/97 %	k.A./70/98/99 %	k.A./94/99/99 %
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	8/8/7/6 vppm	5/5/5/2 vppm	5/5/3/2 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	3/3/3/3 vppm	2/2/2/1 vppm	3/3/3/2 vppm

Tabelle 7-60: Ergebnisse an 0.2Na_Fe-MFI_M30_GP

0.2Na_Fe-MFI_M30_GP (RFA)			
Alle Werte bei 25 ppm NH ₃ -Slip	vergiftet	Nur thermisch behandelt	Hydrothermal gealtert
DeNO _x (200/250/350/450 °C)	4/7/20/29 %	1/8/34/64 %	1/5/25/52 %
α (NH ₃ dos./NO dos.; 200/250/350/450 °C)	0.06/0.09/0.23/0.32 %	0.07/0.13/0.37/0.67	0.07/0.1/0.28/ 0.54
S _{NO} (200/250/350/450 °C)	k.A./k.A./96/98 %	k.A./92/98/99 %	k.A./85/98/99 %
S _{NH₃} (200/250/350/450 °C)	k.A./k.A./98/98 %	k.A./70/98/99	k.A./94/99/99 %
NO _{2,aus} (200/250/350/450 °C)	7/7/6/4 vppm	5/5/5/2 vppm	5/5/3/2 vppm
N ₂ O _{aus} (200/250/350/450 °C)	3/3/3/3 vppm	2/2/2/1 vppm	3/3/3/2 vppm

7.4 Ergänzende Informationen zu angewendeten experimentellen Methoden

7.4.1 Ergänzende Information zur genutzten FTIR-Analytik für die quantitative Analyse stickoxidhaltiger Abgase und zu deren Kalibrierung

Die FTIR-Gasanalytik ist kalibriert für die quantitative, simultane Analytik von NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, NH₃ und H₂O im Austrittsstrom des Reaktors bzw. der unterschiedlichen genutzten Reaktoren.

Unten gezeigt ist das Gesamtspektrum bei Dosierung aller im simulierten Abgas vorhandenen Abgaskomponenten; oben rechts ist die einzelne Rotationsbande, die zur Detektion von NO bei gleichzeitiger H₂O-Dosierung genutzt wird, illustriert.

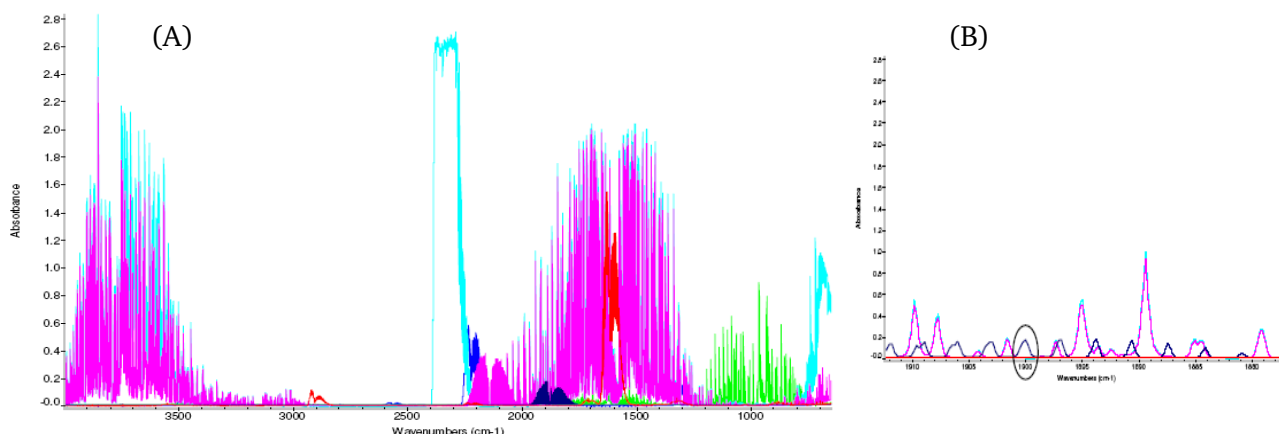


Abbildung 7-1: Gesamt-IR-Spektrum aller analysierten Abgaskomponenten; (A): Gesamtspektrum, hellblau: CO₂ (+H₂O), magenta: H₂O und CO, grün: NH₃, rot: NO₂, dunkelblau: NO, blau: N₂O; (B): Rotationsbande für NO-Analytik.

Wie Abbildung 7-1 illustriert, sind Signale weitgehend überlagert. Die hohe Auflösung des genutzten Gerätes gestattet jedoch die Definition sehr enger Teilbereiche der Spektren, in denen keine Überlagerung der Signale vorliegt. Die jeweiligen zur quantitativen Detektion genutzten Wellenzahlbereiche, in denen jeweils keine Signalüberlagerung vorliegt, sind in Tabelle 7-6 gegeben.

Tabelle 7-61: genutzte Wellenzahlbereiche für FTIR-Gasanalytik

Gaskomponente	Wellenzahlbereich [cm ⁻¹]
NO	1889-1901
NO ₂	1597-1600
N ₂ O	2200-2203
NH ₃	1555-1560
CO ₂	2101-2105
CO	2226-2271
H ₂ O	3926-3952

Für die Erstellung von Kalibrationsspektren wurde die Gasmesszelle jeweils 1 h mit Stickstoff gespült. Dann wurden unter konstantem Gasdurchfluss jeweils 100 Spektren pro Konzentration jeder Gaskomponente (in N₂) aufgenommen; ein Kalibrationsspektrum ergibt sich als Mittelung dieser 100 Spektren. Die so gewonnenen Standards wurden mit Hilfe des Programms „TQ Analyst“ der Firma Thermo Scientific zu einer Analysemethode weiter verarbeitet. Nach Lambert-Beer besteht ein logarithmischer bzw. exponentieller Zusammenhang zwischen Signalintensitäten und Gaskonzentrationen. TQ Analyst gestattet die Regression von Kalibrierfunktionen mittels Polynomen 1. bis 4. Ordnung. Unten stehend sind als Beispiele für genutzte Standards jeweils ein Spektrum der Gaskomponenten NO, NO₂, N₂O und NH₃ gezeigt. Die erstellten Kalibrierfunktionen und die jeweilige Abweichung der Standards von der Kalibrierfunktion sind dabei ebenso gegeben.

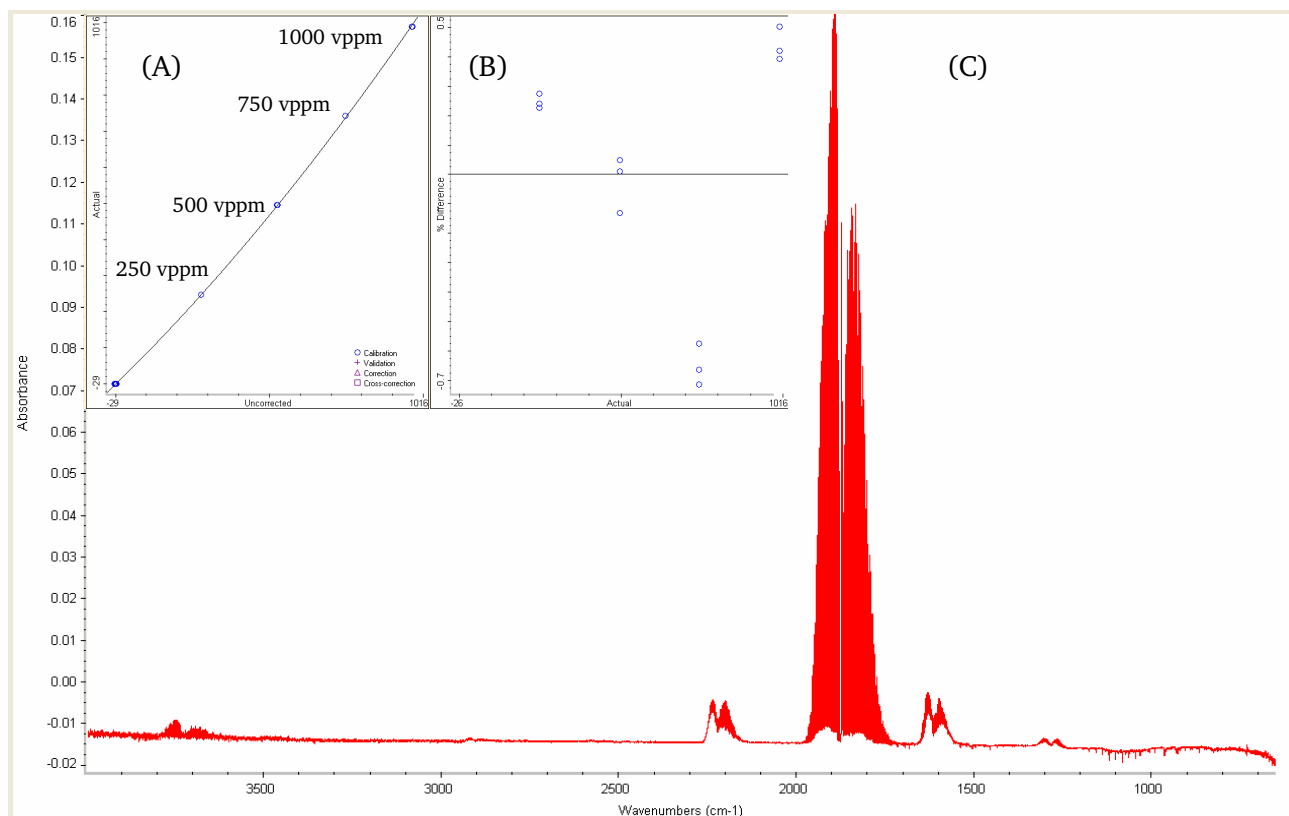


Abbildung 7-2: Kalibrierspektrum 1000 vppm NO in N₂; (A): Korrekturbeziehung; (B): Abweichung der Messwerte von der Korrekturbeziehung; (C): Spektrum

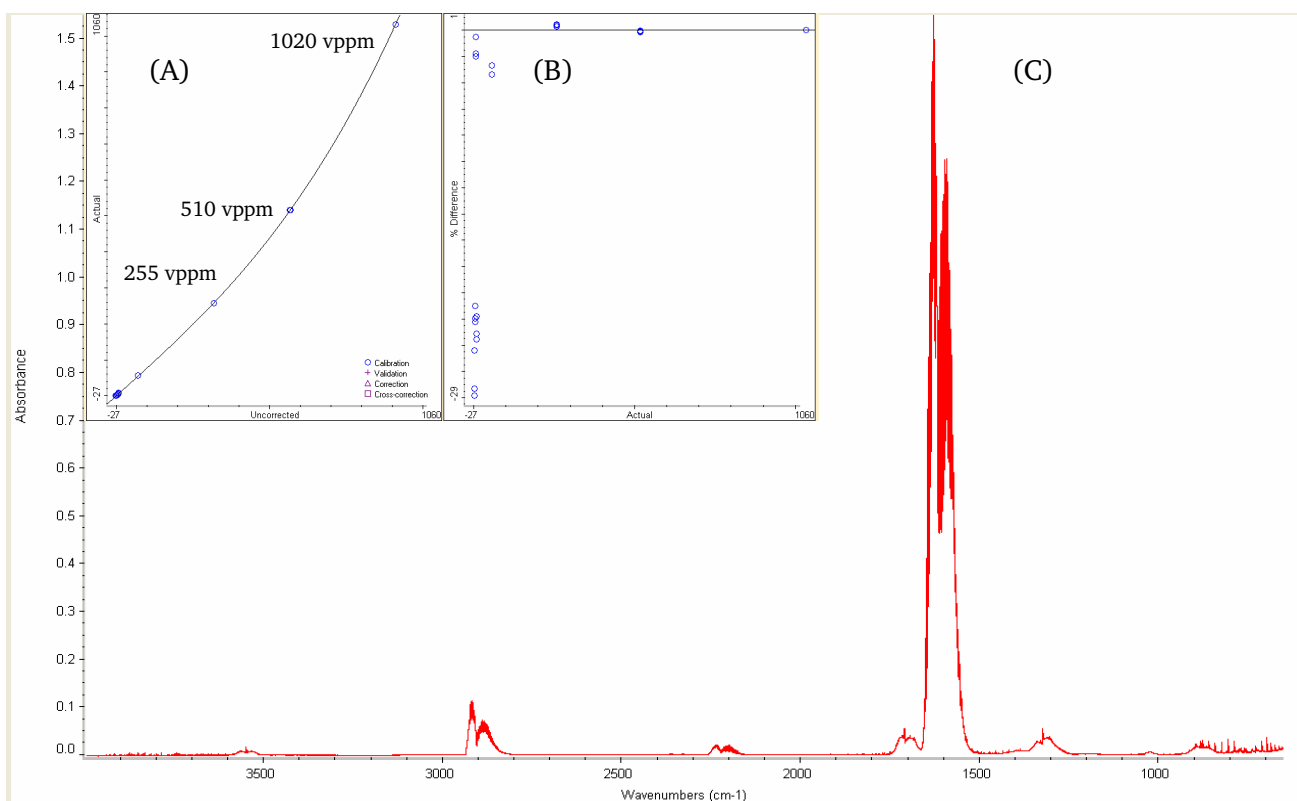


Abbildung 7-3: Kalibrierspektrum 1020 vppm NO₂ in N₂; (A): Korrekturbeziehung; (B): Abweichung der Messwerte von der Korrekturbeziehung; (C): Spektrum

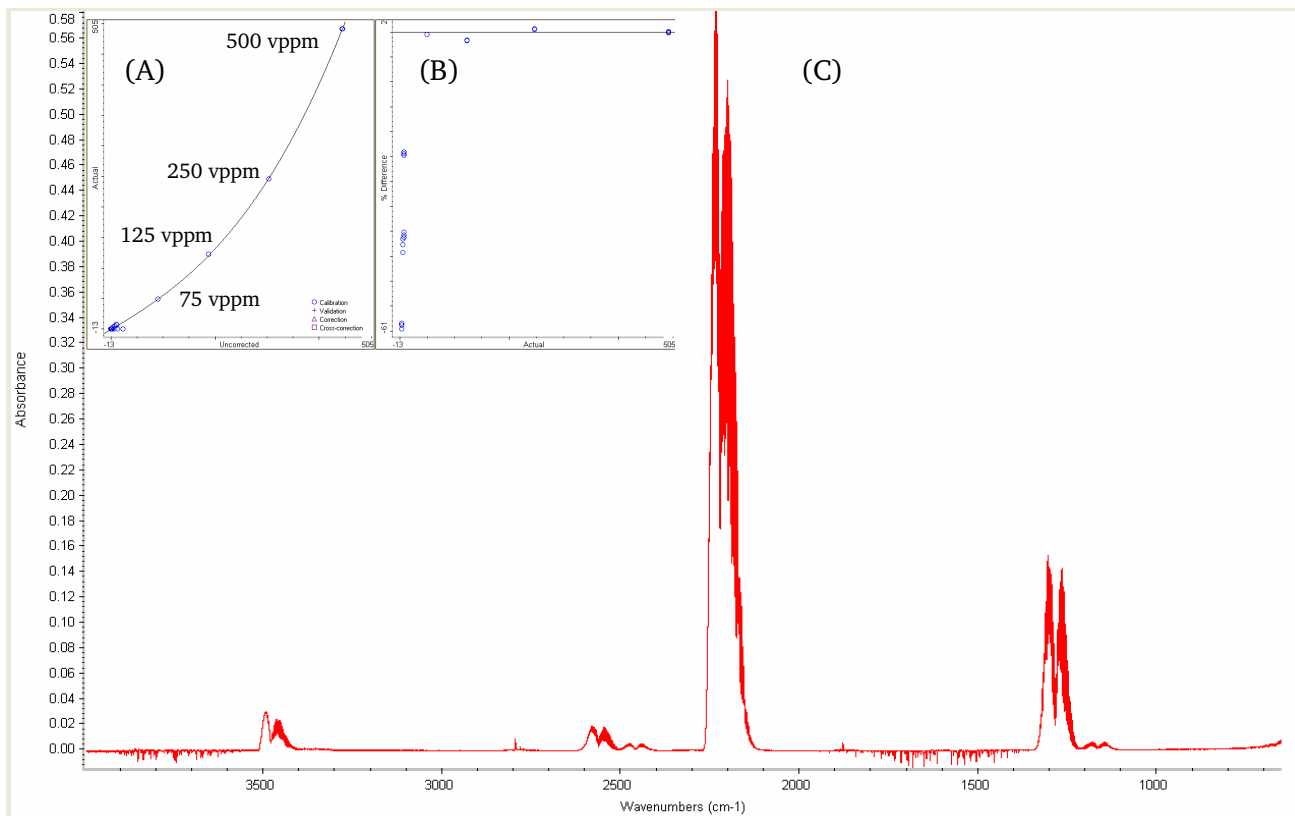


Abbildung 7-4: Kalibrierspektrum 500 vppm N_2O in N_2 ; (A): Korrekturbeziehung; (B): Abweichung der Messwerte von der Korrekturbeziehung; (C): Spektrum

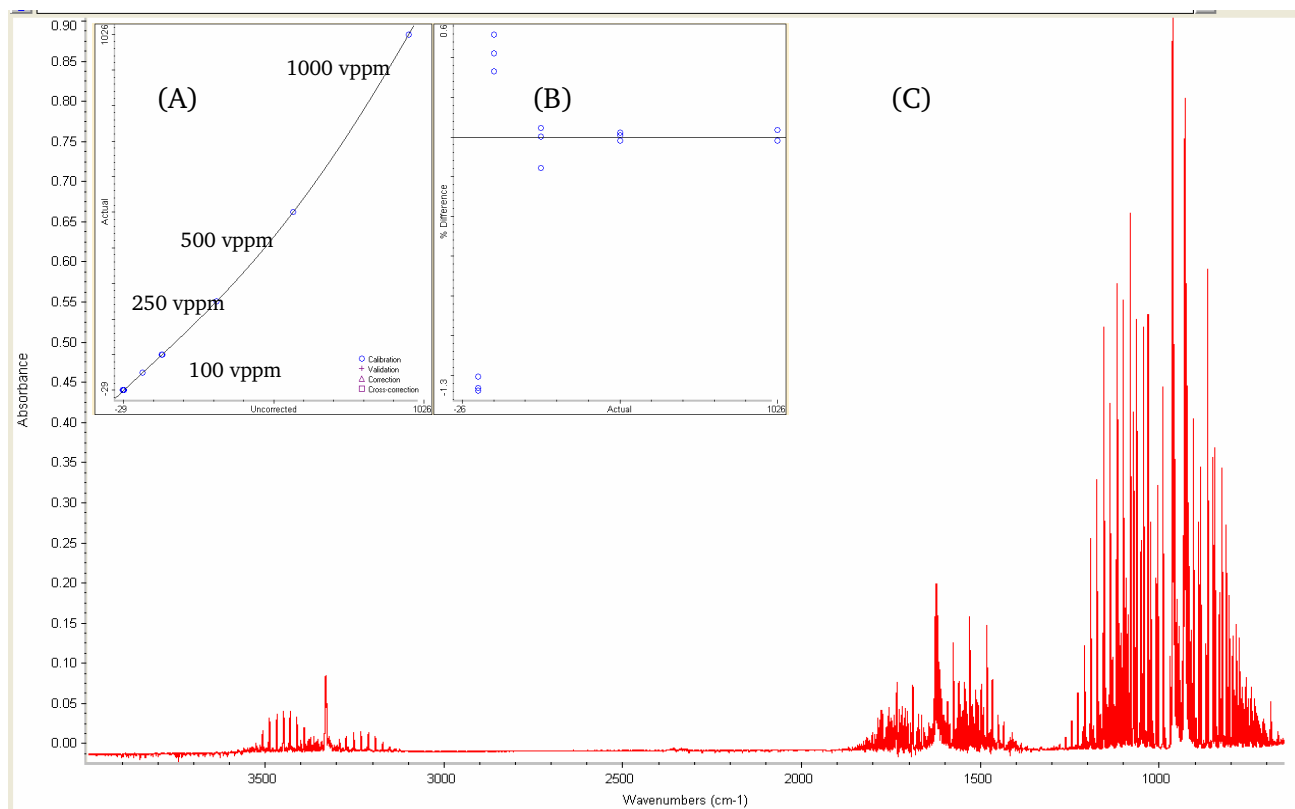


Abbildung 7-5: Kalibrierspektrum 1000 vppm NH_3 in N_2 ; (A): Korrekturbeziehung; (B): Abweichung der Messwerte von der Korrekturbeziehung; (C): Spektrum

In einzelnen Hochdurchsatzmessungen wich der Druck in der FTIR-Gasmesszelle deutlich vom Kalibrationsdruck ab. Dies kann in Hochdurchsatzuntersuchungen, bei denen Gas gemäß des Aufbaus der Apparatur durch die Zelle gesaugt wird, infolge eines mechanischen Kontaktes zwischen Probenahmekapillare und Washcoat geschehen. Es werden dann feine Staubpartikel in das Kapillarsystem gesaugt. Um Messungen trotzdem verwerten zu können, wurden aufbauend auf eine fertig entwickelte Analysenmethode zusätzlich Druckkalibrationen erstellt. Diese beschreiben die Ausgabe des Messgerätes bzw. einer Analysemethode abhängig vom Druck in der FTIR-Messzelle, wenn dieser vom Kalibrationsdruck abweicht. Der Druck in der FTIR-Messzelle wird mit einer Frequenz von 1/3 Hz aufgezeichnet und wurde unter Gasdurchfluss (bei laufender, erstellter Analysemethode) mittels eines Nadelventils gezielt variiert. Letzteres wurde zwischen Probenahmesystem und Analytik geschaltet. Derartige Druckkalibrationen sind illustriert in Abbildung 7-7.

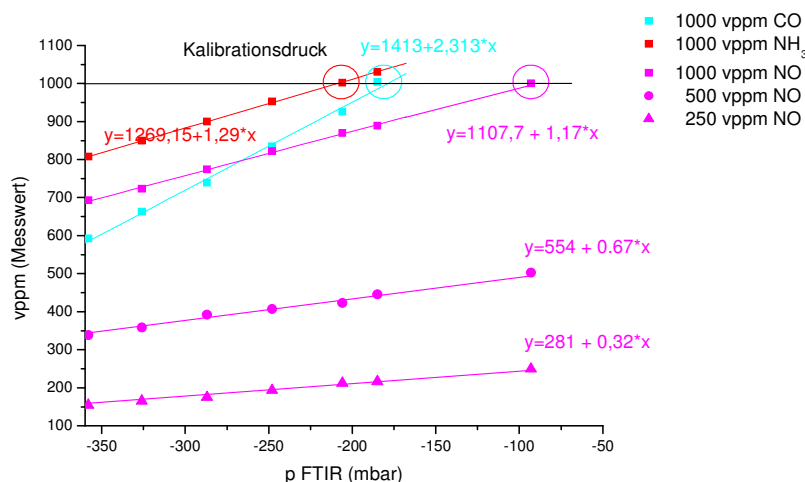


Abbildung 7-6: Druckkalibrationen zur Beschreibung der Ausgabewerte der Analytik in Abhängigkeit vom vorliegenden Druck in der Gasmesszelle; erhaltene Beziehungen sind in die automatisierte Auswertungssoftware integriert worden

7.4.2 Kurzbeschreibung der praktischen Durchführung eines Hochdurchsatzversuchs

Das praktische Verfahren zur Präparation von Katalysatorbibliotheken ist an anderer Stelle hinreichend detailliert dokumentiert [35,36] und wird, da ein etabliertes Verfahren angewendet wurde, nicht explizit beschrieben. Tabelle 7-62 gibt exemplarisch Konzentrationen von Lösungen der Vorläuferverbindungen bzw. entsprechende Einwaagen zur Präparation der Bibliothek FVV 281 (NO-Oxidationskatalysator). Die Daten sind vollständig dokumentiert (Laborjournalsammlung FVV). Soll-Konzentrationen wurden gemäß Beziehung 4.1 mit einer Wasseraufnahmekapazität von 0.5 ml/g_{Kat} erhalten.

Tabelle 7-62: Vorläuferverbindungen und illustrierend Konzentration von Precursorlösungen (FVV 281)

Vorläufer	Additiv	Max. Beladung [Ma.%]	Konzentration der Lösung (FVV 281) [g/ml]
NaNO ₃	Na	5	0.41
KNO ₃	K	2	0.11
Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Mg	2	0.44
(NH ₄) ₂ CrO ₄	Cr	2	0.12
Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Zn	5	0.48
Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	Cu	2	0.16

Erster Schritt bei der Inbetriebnahme der Hochdurchsatzapparatur ist der Start der FTIR-Analytik. Der Kühltank des MCT-Detektors ist vollständig mit flüssigem Stickstoff zu füllen. Dies sichert eine ausreichende Kühlung des Detektors für einen Zeitraum von 20-24 h. Über das Steuerungsprogramm des FTIR-Geräts „Result-Operation“ wird ein Workflow zur zeitlich unbegrenzten, kontinuierlichen Aufnahme von Gasspektren gestartet. Hierzu wird der Reiter „Workflow starten“ betätigt und der

Workflow gewählt; die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Workflows für die kontinuierliche Gasphasenanalyse tragen die Bezeichnung „mehrere Spektren mit Prompt + Datum der Erstellung“. Es erscheint die Aufforderung zum Start der Aufnahme eines Hintergrundspektrums.

Nun ist das Steuerungsprogramm der Apparatur „Multibatch“ zu starten, wobei die Flanschverschraubung zwischen Reaktorsegment und der Bewegungszone der Dosier-/Probenahmesonde geöffnet sein muss. Die Steuerungssoftware „Multibatch“ wird gestartet, indem das Programm „Visual Basic 6“ geöffnet, der Reiter „Makro ausführen“ und dann das entsprechende Programm gewählt wird. Die Eingabeaufforderung „Positionierung starten?“ wird mit „ja“ beantwortet. Diese startet die Schrittmotoren des XYZ-Positioniersystems; es erfolgt eine Selbstreferenzierung bei der die Probenahmesonde jeweils die Punkte ihrer maximal möglichen Auslenkung automatisch anfährt. Darauf folgend soll die Aufnahme eines zu diesem Zeitpunkt behelfsmässigen Hintergrundspektrums erfolgen. Unter dem Reiter „Modul 1 aktiv“ (vgl. Abb. 7-8) des Steuerungsprogramms „Multibatch“ wird die Dosierung von Stickstoff sowie die Absaugung der Reaktionsgase in Richtung Analytik mit definierten Volumenströmen gestartet (Eingabe in ml/min; Enter; $V_{\text{Dos}} > V_{\text{saug}}$, Vakuumpumpe anschalten, Absperrhähne N_2 auf!). Es wird eine hierfür abgestimmte Stahlkapillare über die Sonde „gestülpt“, nach kurzer Zeit werden nur noch geringste Mengen Luft bzw. CO_2 in der Gasmesszelle registriert; die Aufnahme eines Hintergrunds kann erfolgen (Abb. 7-7).

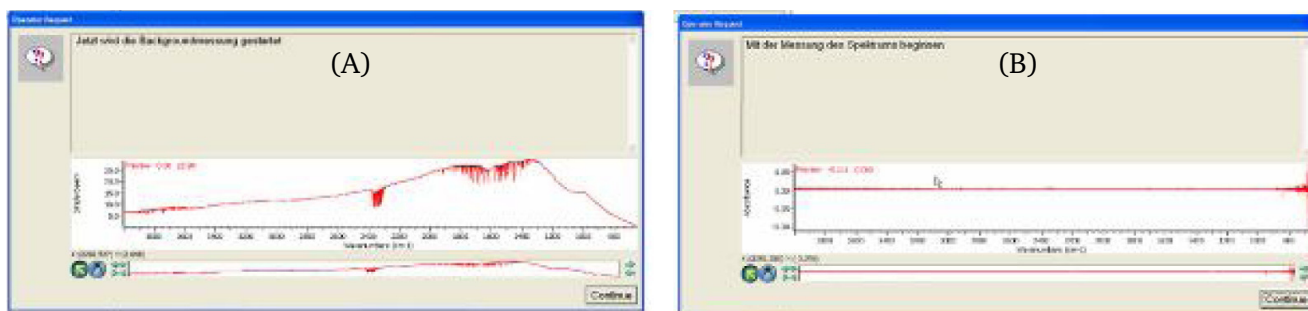


Abbildung 7-7: Gasspektren, (A): vor, (B): nach Aufnahme eines orientierenden Hintergrundspektrums

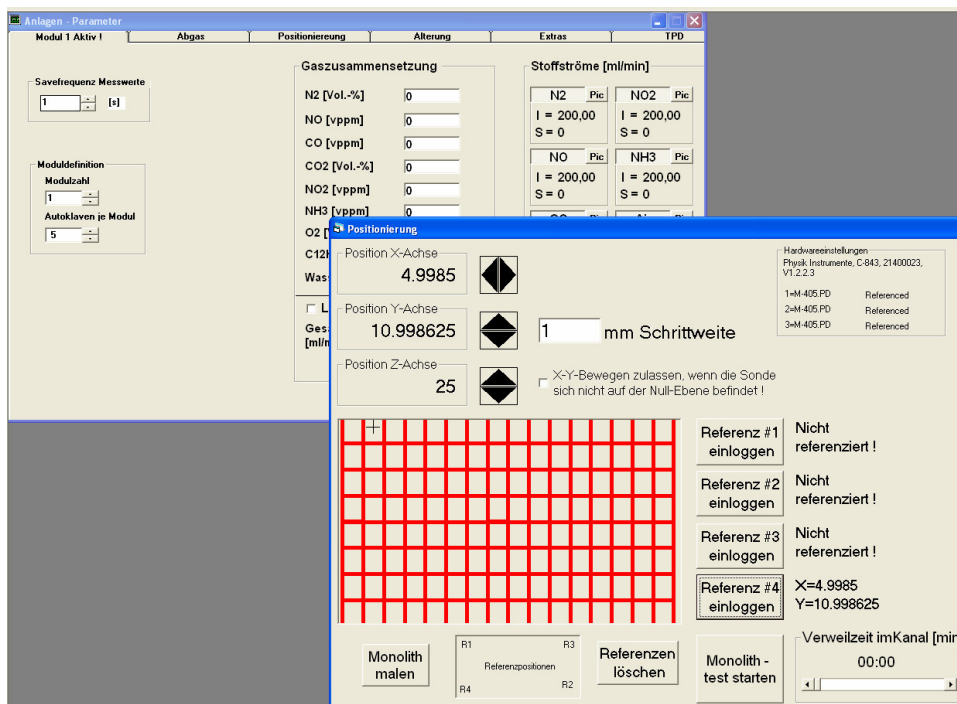


Abbildung 7-8: Hauptmenü des Steuerungsprogramms „Multibatch“ für die Hochdurchsatzapparatur

Beim Einbau einer Katalysatorbibliothek in das Reaktorsegment (vgl. Abb. 5-3) wird die dem Dosier-/Probenahmesystem abgewandte Seite des Monolithen gegen zwei Federn aus Edelstahl gepresst. Zwischen die Oberseite des Monolithen und die Reaktorwand ist eine kompressible Glasfasermatte zu positionieren; auch die vertikale Fixierung des Monolithen erfolgt durch Umwickeln des Substrats mit Glaswollfäden und Einpressen in die Reaktorkammer. Der Monolith ist horizontal vollständig gerade auszurichten (Kontrolle durch Wasserwaage und Justierung durch Verstellen der vier Halterschrauben, vgl. Abb. 5-3).

Das Reaktorsegment wird obenseitig auf die Bewegungszone des Dosier-/Probenahmesystems aufgesetzt und mittels der Flanschverschraubung, die diese beiden Apparatursegmente verbindet, fixiert. Die Flanschverschraubung, die die Bewegungszone des Dosier-/Probenahmesystems nach unten hin abschließt, wird nun geöffnet. Das Programm „MiniCCD“ auf dem Desktop des Steuerungsrechners ist nun zu starten. Dieses empfängt direkt das Signal der funkgesteuerten CCD-Minikamera, die manuell (an dem hierfür gefertigten Stativ) von unten in die Bewegungszone der Sonde einzuführen ist, so dass eine Aufsicht auf das Dosiersystem vor dem Monolithen erhalten wird. Für die Referenzierung bzw. Bestimmung der Geometrie der Stirnseite der monolithischen Katalysatorbibliothek wird die Probenahmekapillare mit Hilfe der Kameraaufsicht in den Eckkanälen des Substrats platziert. Die Feinjustierung erfolgt dabei mit Hilfe des FTIR-Signals. Bei laufender N₂-Dosierung wird nur dann kein Kohlendioxid im Spektrum gefunden, wenn das Probenahmesystem perfekt mittig auf die Kanäle ausgerichtet ist und der Einzelkanal gegenüber dem zu diesem Zeitpunkt mit Luft gefüllten Bewegungsraum (Genauigkeit < 0.1 mm in X- und Y-Richtung erforderlich) stirnseitig vollständig abgedichtet wird. Erfolgreich aufgefundene Referenzpositionen werden durch Betätigung des Buttons „Referenz einloggen“ gespeichert, der Button „Monolith malen“ liefert eine graphische Repräsentation der Stirnseite der Katalysatorbibliothek. Nach erfolgter Referenzierung wird die Probenahmekapillare aus dem Einzelkanal ausgefahren und optional die N₂-Dosierung gestoppt. Die Apparatur wird nun auch untenseitig mit einer Flanschverschraubung verschlossen und die Heizmäntel umgelegt. An dieser Stelle ist dringend darauf zu achten, dass das Regelungsthermoelement am Reaktorsegment an der vorgesehenen Position in der Bohrung in der Reaktorwand positioniert ist.

Das Aufheizen der Apparatur wird am zentralen Heizungskasten gestartet. Insgesamt fünf Heizungssysteme sind zu starten (Verdampfer: TIC1, Heizung Reaktorsegment: TIC9, Heizung Bewegungszone Probenahmesonde: TIC2, Heizung Membranfaltenbalg: TIC3, Leitungssystem: TIC8). Es dauert 6-8 Stunden, bis gewünschte Nenntemperaturen erreicht sind und ein thermisches Gleichgewicht eingestellt ist. Während des Aufheizvorgangs kommt es zu thermischen Ausdehnung von Apparatekomponenten, zuvor eingestellte Referenzpositionen müssen, da eine Aufsicht auf das System im heißen Zustand nicht möglich ist, auf Basis von Erfahrungswerten nachkorrigiert werden. Solche sind in unten stehender Tabelle 7-63 gegeben. Es wird wie oben geschildert vorgegangen.

Tabelle 7-63: Erfahrungswerte für Korrekturen im kalten Zustand erhaltener Referenzpositionen der Probenahmesonde

Nenntemperatur [°C]	Korrektur Y-Richtung	Korrektur X-Richtung
200	-	-0.1 mm
250	-	-0.15 mm
350	-	-0.2 mm
400	- 0.05 mm	-0.3 mm
450	- 0.05 mm	-0.4 mm

Nach Aufnahme eines neuen Hintergrundspektrums im Einzelkanal des „Multichannelreaktors“ und Start der kontinuierlichen Gasphasenanalyse werden die Reaktionsgase zudosiert (Absperrhähne auf, Eingabe im Hauptmenü, Abb. 7.8). Erst nach Einstellung eines konstanten CO₂-Gehaltes wird die Dosierung von Wasser durch die Spritzenpumpe gestartet. Hat sich ein konstanter Wassergehalt eingestellt, so kann die Hochdurchsatzmessung, nach dem Festlegen der gewünschten Messdauer mit dem Schieberegler unten rechts in Abbildung 7-8, durch Betätigung des Buttons „Monolithtest starten“

begonnen werden. Damit startet die definierte Bewegung der Sonde von einem Einzelkanal des Monolithen in den nächsten.

Das Steuerungsprogramm „Multibatch“ zeichnet Werte zur Position der Probenahmesonde, zu Temperatur und Druck an allen Messstellen sowie zu SOLL und IST-Werten der Regelungsparameter (Gasdurchflüsse) mit einer Messfrequenz von 1/3 Hz auf. Die Software „Result Operations“ zeichnet die Gaskonzentrationen mit einer Frequenz von 1/10 Hz auf. Ausgabedateien sind im Ordner c:\Programme\ResultsOperation\Versuche\Messdaten abgelegt. Zu einer Hochdurchsatzmessung gehören vier Dateien der folgenden Typen:

Versuch.cnc: FTIR-Daten,
 Versuch.mwt: Regelungsparameter,
 Versuch.txt: Temperatur- und Druckdaten,
 Versuch.tim: Information zur Position der Probenahmesonde in Abhängigkeit von der Messzeit.

Insgesamt werden in einer Hochdurchsatzuntersuchung mehr als 10^6 Datenpunkte aufgezeichnet. Ihre automatisierte Auswertung mit dem Excel-VBA-Skript „FVV“ erlaubt den zeitlichen Abgleich bzw. die zeitliche Regression aller Messgrößen sowie die Berechnung aller Zielgrößen mit einem Zeitaufwand von ca. 10 Minuten. Die Anwendung des Skripts ist für den Anwender einfach. Es sind lediglich chronologisch die Buttons 1-6 im Hauptmenü zu betätigen. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass nach dem Einlesen der FTIR-Daten (Button 2) die Spalte für die N_2O -Konzentration kopiert und eine Spalte weiter rechts eingefügt werden muss (Fehler im Code verloren). Vor der Anwendung des Skripts sollten die im Sheet „Voreinstellungen“ definierten Parameter kontrolliert bzw. angepasst werden.

7.4.3 Die pH-Werte verwendeter Imprägnierlösungen und dessen Einfluss auf Messwerte im „Multichannelreaktor“

Tabelle 7-64 gibt Minimal- und Maximalwerte von pH-Werten der zur Präparation von Katalysatorbibliotheken verwendeten Imprägnierlösungen. Der Einfluss des pH-Wertes auf Ergebnisse katalytischer Untersuchungen wurde getestet, indem Einzelkanäle mit wässriger Ammoniaklösung und Salpetersäuren behandelt und untersucht wurden (Abb. 7-9).

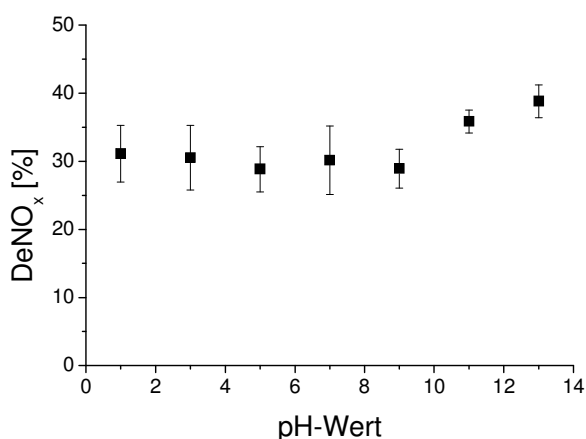


Abbildung 7-9: Einfluss von pH-Werten der Imprägnierlösungen auf Resultate von Hochdurchsatzuntersuchungen.

Tabelle 7-64: pH-Werte verwendeter Imprägnierlösungen	
Additiv	pH-Werte genutzter Imprägnierlösungen
K	7-7
Na	7-7
Mg	7-7
Ca	7-7
Al	3-0
Cr	7-6
Fe	1-1
Cu	5-4
Zn	6-5
P	8-9
S	7-7
Cl	7-6
Ce	6-6

7.5 Ergänzungen zu angewendeten Methoden für die Charakterisierung von Fe-Zeolith SCR-Katalysatoren

7.5.1 Bandenzuordnungen in UV-VIS-Spektren von Fe-Zeolithen

Die folgende Tabelle 7-65 gibt elektronische Übergänge, die nach Literaturangaben in den UV-VIS-Spektren von Fe-Zeolithen erwartet werden. Im Bereich niedriger Wellenzahlen werden LMCT („ligand to metal charge transfer“) Übergänge niedermolekularer Eisenspezies erwartet. Im Bereich höherer Wellenzahlen werden d-d-Übergänge von Hämatitclustern erwartet.

Tabelle 7-65: Elektronische Übergänge in UV-VIS-Spektren von Fe-Zeolithen, Zuordnung nach Literaturangaben

Fe-Spezies	Elektronischer Übergang	Wellenlänge	Literatur
niedermolekulare Fe-Spezies (n=1,2)	LMCT, $e \rightarrow t_2$	241 nm	[116], [183], [196]
niedermolekulare Fe-Spezies (n=1,2)	LMCT, $t_2 \rightarrow e_g$	278 nm	[116], [183], [196]
Oligonukleare (n=3-8) Fe-Cluster	LMCT	300-400 nm	[116], [183]
α -Fe ₂ O ₃ , nanoskalige Cluster	k.A.	420-450 nm	[116]
große Hämatit-Cluster	d-d Übergang,	≈ 560 nm, stark	[197]
große Hämatit-Cluster	d-d Übergang	≈ 670 nm, schwach	[197]

7.5.2 Bandenzuordnung in IR-Spektren von Fe-Zeolithen nach deren Sättigung mit Ammoniak

Tabelle 7-66 gibt entsprechend Bandenzuordnungen in DRIFTS-Spektren vor und nach Sättigung von Fe-Zeolithen mit Ammoniak.

Tabelle 7-66: Schwingungsbanden in DRIFTS-Spektren von Fe-Zeolithen vor und nach Sättigung mit Ammoniak, Zuordnung nach Literaturangaben

Wellenzahl	Schwingung	Literatur
OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen an Abbruchstellen des Zeolithgitters		
3531 cm ⁻¹	Wasser, chemisorbiert, breit	-
3611 cm ⁻¹	Brønstedt-acide Si(OH)Al-Zentren	[198]
3665 cm ⁻¹	Al-OH, terminal oder „extraframework“	[199]
3742 cm ⁻¹	Terminale Silanolgruppen Si-OH	[200]
Chemisorbierte NH₃-Spezies, N-H Streckschwingungen		
2941 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ -Ionen gebunden an 2 AlO ₄ -Tetraeder (2H-Struktur)	[107]
3177 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ -Ionen gebunden an 2 AlO ₄ -Tetraeder (2H-Struktur)	[107]
3278 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ -Ionen gebunden an 3 AlO ₄ -Tetraeder (3H-Struktur)	[107]
3376 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ -Ionen gebunden an 3 AlO ₄ -Tetraeder (3H-Struktur)	[107]
Chemisorbierte NH₃-Spezies, N-H Deformationsschwingungen		
1467 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ , asymmetrisch	[107]
1602 cm ⁻¹	NH ₃ koordinativ gebunden an Lewis-Zentren, asym., schwach	[107]
1696 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ , symmetrisch, schwach	[107]

Die unten gezeigte Abbildung 7-10 illustriert den Abbau von Hydroxylstreckschwingungen und die Bildung von N-H-Streckschwingungen zuzuordnenden Banden bei Sättigung von Fe-Zeolith-Katalysatoren mit Ammoniak.

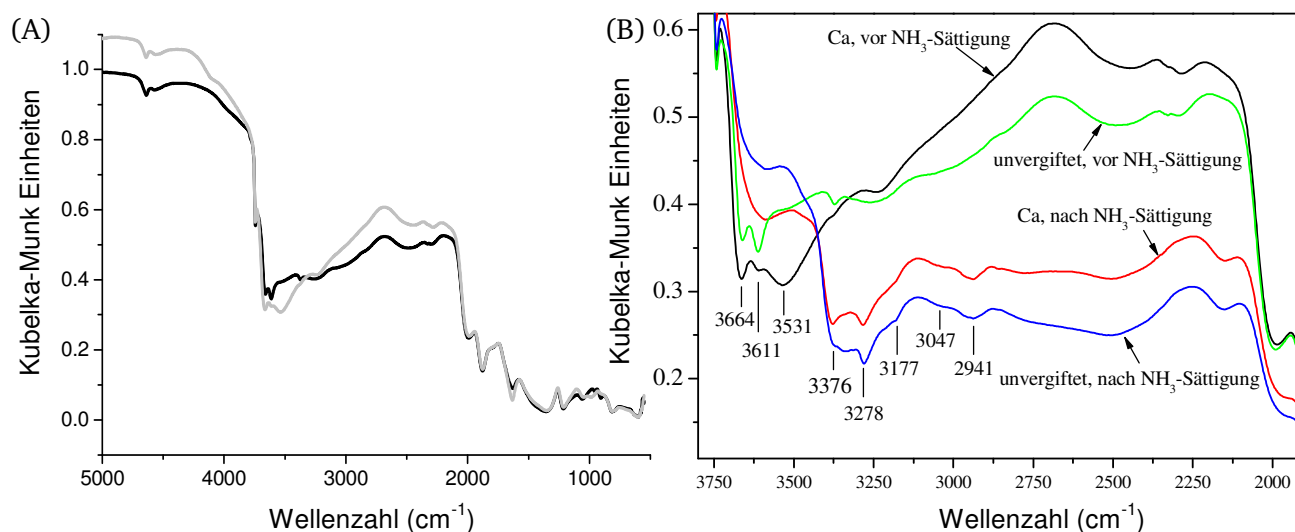


Abbildung 7-10: (A): Infrarotspektrum in diffuser Reflexion des ■ unvergifteten und des ■ mit Ca (0.3 mmol/g_{Kat}) belasteten Katalysators;
(B): Region der OH-Streckschwingungen vor und nach Sättigung der Katalysatoren mit Ammoniak

7.5.3 Dokumentation vorhandener Pulverdiffraktogramme von Fe-Zeolith-Katalysatoren

Nachdem erste Langzeitmessungen der unvergifteten und mehrerer vergifteter Katalysatorproben in keinem Fall Hinweise auf das Vorliegen kristalliner Katalysatorbestandteile erbracht hatten, wurden folgende Untersuchungen als orientierende Kurzzeitmessungen durchgeführt und mit Langzeitmessungen abgeglichen. Röntgendiffraktogramme des unvergifteten und von mit Chrom belasteten Fe-MFI-Katalysatoren (Langzeitmessungen) zeigt die Abbildung 7-11.

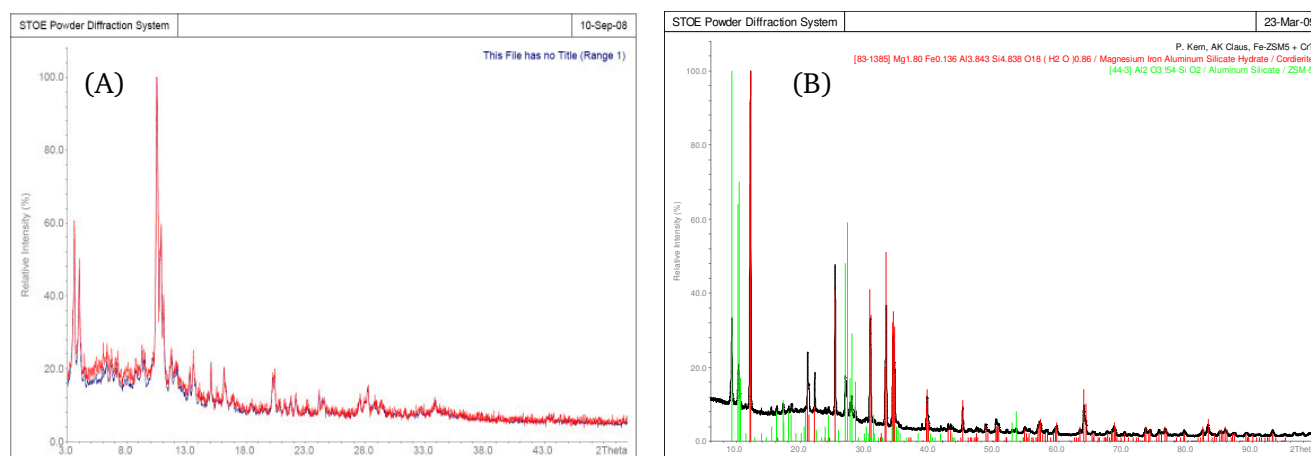


Abbildung 7-11: Pulverdiffraktogramm von Fe-Zeolithen; (A): rot: Fe-MFI_P, blau: 1.6Cr_Fe-MFI_P_IW;
(B): schwarz: 0.8Cr_Fe-MFI_M90_GP, rot: tabellierte Reflexe des keramischen Substrats Cordierit, grün: tabellierte Reflexe von H-ZSM-5

Die folgende Abbildung 7-12 zeigt illustrierend eine Auswahl orientierender Kurzzeitmessungen an pulverförmigen Fe-BEA-Katalysatoren. Der unvergiftete Katalysator ist zum Abgleich jeweils oben stehend gegeben.

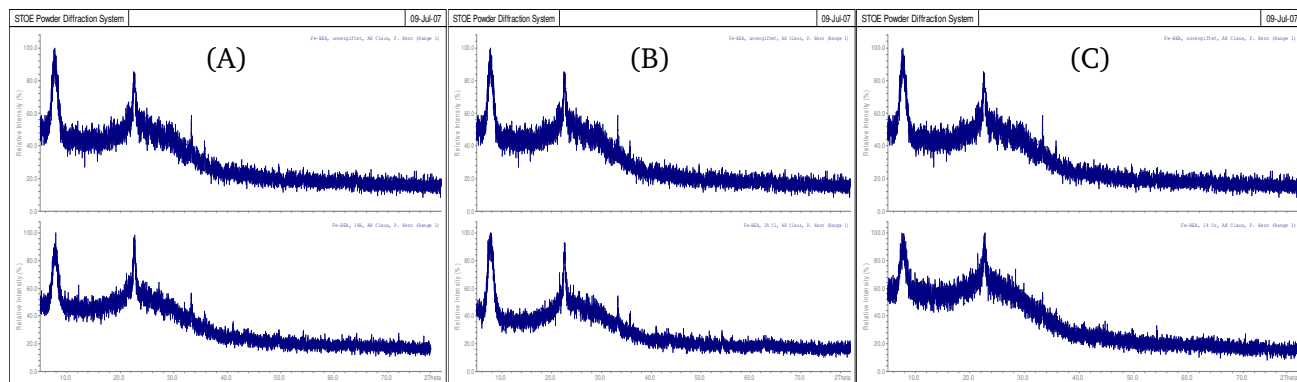


Abbildung 7-12: Auswahl von Röntgendiffraktogrammen (Kurzzeitmessungen) von Fe-BEA-Katalysatoren;
(A): 1B_Fe-BEA_P_IW, (B): 1Cl_Fe-BEA_P_IW, (C): 1Cr_Fe-BEA_P_IW

Eine Übersicht über alle vorhandenen Röntgendiffraktogramme von Fe-Zeolith-Katalysatoren, in denen jeweils keine neue Phase im Vergleich zum unvergifteten Katalysator identifiziert werden konnte, gibt die unten stehende Tabelle 7-67.

Tabelle 7-67: Vorhandene Röntgendiffraktogramme von Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren

Katalysator	Kurzzeit- (K) und oder Langzeitmessung (L)	Bemerkung
Fe-MFI-Katalysatoren		
Fe-MFI_P	K + L	ZSM-5 + Hämatit
Fe-MFI_M90	L	ZSM-5 + Hämatit + Cordierit
1.6Cr_Fe-MFI_P_IW	L	entspricht dem unvergifteten Kat.
0,6Cr_Fe-MFI_M90_GP	L	entspricht dem unvergifteten Kat.
2Zn_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
2.2P_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
5P_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
0.6P_Fe-MFI_M90_GP	L	entspricht dem unvergifteten Kat.
1.2Ca_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
1.1K_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
1.1K_Fe-MFI_M90_KI	L	entspricht dem unvergifteten Kat.
0.6Na_Fe-MFI_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
Fe-BEA-Katalysatoren		
Fe-BEA_P	K + L	Beta + Hämatit
1B_Fe-BEA_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
1Cl_Fe-BEA_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
1Cr_Fe-BEA_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.
2P_Fe-BEA_P_IW	K + L	entspricht dem unvergifteten Kat.
2S_Fe-BEA_P_IW,	K + L	entspricht dem unvergifteten Kat.
1Zn_Fe-BEA_P_IW	K	entspricht dem unvergifteten Kat.

7.5.4 ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren vergifteter Fe-Zeolith-Katalysatoren

Die unten gezeigten NMR-Spektren wurden extern, im Arbeitskreis von Prof. Hunger an der TU Stuttgart, aufgenommen. Sie stehen nur als Ausdruck mit schwachem Kontrast zur Verfügung, der Leser wird gebeten die nicht vollständig zufrieden stellende Bildqualität zu entschuldigen. Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 53 ppm wird tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium zugeschrieben [191]. Bei einer Dealuminierung des Zeolithgitters wird eine im Vergleich zu dieser Resonanz deutlich erhöhte Intensität des Signals bei einer chemischen Verschiebung von 0 ppm (oktaedrisch koordiniertes Aluminium) erwartet. Ausgeprägt war dies in den unten gezeigten Spektren nicht der Fall.

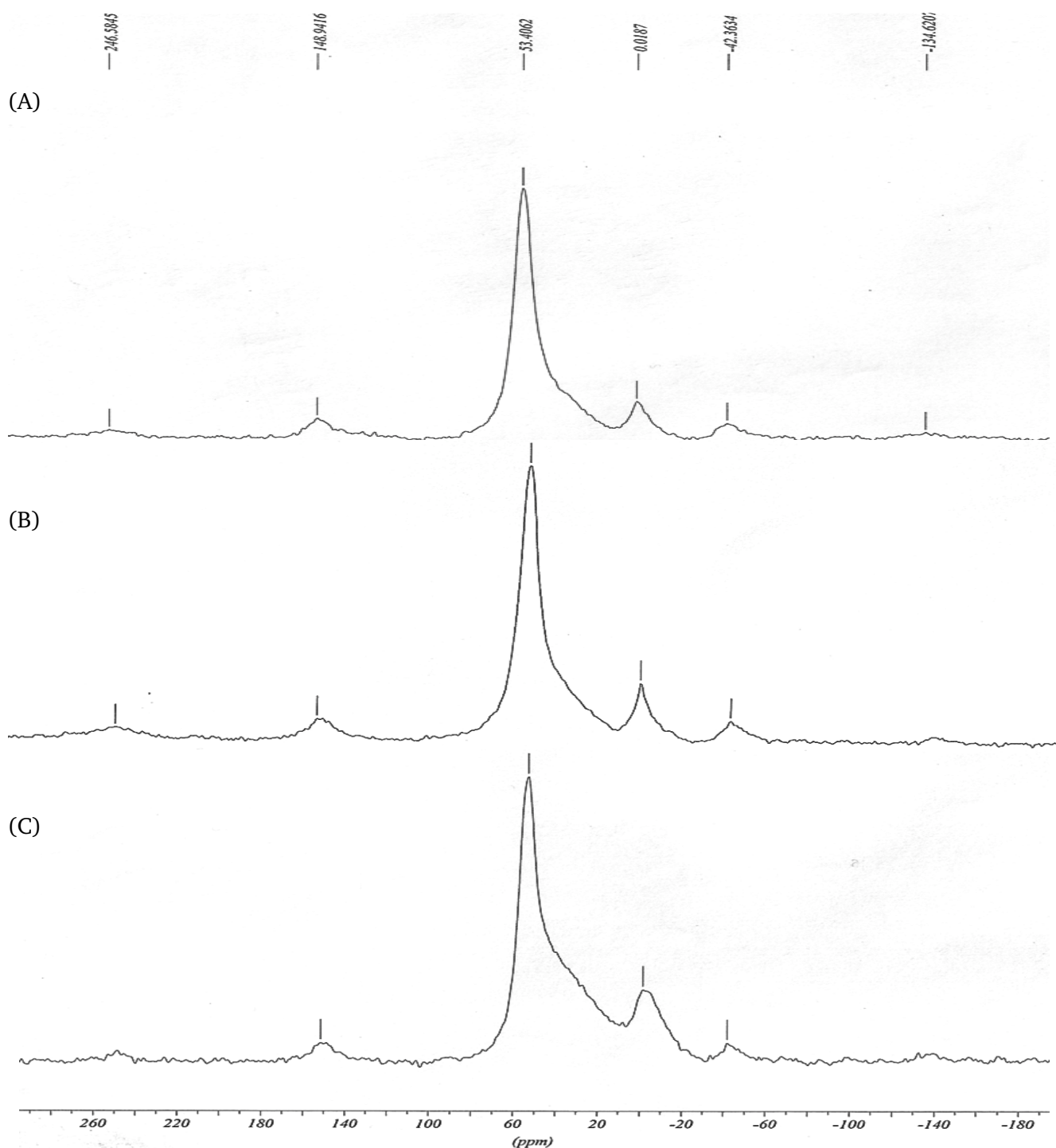


Abbildung 7-13: ^{27}Al -MAS-NMR von (A): Fe-MFI_P; (B): 1.1K_Fe-MFI_P_IW; (C): 1.2Ca_Fe-MFI_P_IW

7.6 Ergänzende Informationen zum Eintrag von potentiellen anorganischen Giften in Abgasnachbehandlungssysteme von Automobilen

7.6.1 Die Gehalte verschiedener Betriebsstoffe schwerer Nutzfahrzeuge an potentiellen anorganischen Giften und Verbrauchsdaten

Der folgenden Abschätzung des Durchsatzes potentieller anorganischer Gifte durch Abgasnachbehandlungssysteme wurden nach Rücksprache mit Fahrzeugherstellern die in Tabelle 7-68 gegebenen Verbrauchsdaten unterschiedlicher Betriebsstoffe zugrunde gelegt.

Tabelle 7-68: Der Abschätzung zugrunde liegende Verbrauchsdaten unterschiedlicher Betriebsstoffe

	Kraftstoff	Motoröl	FAME	Adblue	Abrieb	Ansaugluft
Bemerkungen	$\rho = 832$ kg/m ³	$\rho = 856$ kg/m ³	5% Anteil am Kraftstoff	32,5 Ma. % Harnstoff-Lsg.	je 1/3 Al,Cr,Fe	A/F = 24
Verbrauch/100 km	33 l	50 ml	1.65 l	2 l	40 mg	ca. 650 kg
kg/100000km	≈ 27500	≈ 43 kg	≈ 1400	≈ 1400	≈ 40	≈ 650000

Tabelle 7-69 gibt angenommene Gehalte anorganischer Komponenten bzw. Verunreinigungen in den Betriebsmitteln. Der Beitrag anorganischer Verunreinigungen im Mineralölkraftstoff bestimmt wesentlich die zu erwartenden Durchsätze potentieller anorganischer Gifte durch einen Dieselskatalysator. Die Kraftstoffanalyse von Yang et al. [65] wurde hier der Abschätzung zugrunde gelegt. Hohe Gehalte insbesondere in Bezug auf Aluminium, Calcium und Eisen sind dort gegeben. Abschätzungen in Bezug auf diese Komponenten sollen als Maximalwerte bzw. „worst case“-Szenario verstanden werden. Keine Daten zum Gehalt im Kraftstoff sind in Bezug auf Phosphor bzw. die Alkalimetalle verfügbar, so dass auf Basis der Anteile dieser an Schmiermitteln und anderen Betriebsstoffen kalkulierte Durchsätze u.U. einen zu niedrigen Wert ergeben.

Tabelle 7-69: Abschätzung der Gehalte verschiedener Betriebsstoffe an potentiellen anorganischen Giften

Element	Kraftstoff [mg/kg]	Motoröl* [mg/kg]	FAME [mg/kg]	Adblue [mg/kg]	Motorabrieb [mg/100km]	Ansaugluft [ng/m ³]
Al	27,3	n.a.	n.a.	n.a.	13,3	85
Ca	34,3	5200	2,5	0,5	n.a.	232
Cl**	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	114
Cr	3,7	n.a.	n.a.	0,2	13,3	n.a.
Cu	2,3	n.a.	n.a.	0,2	n.a.	n.a.
Fe	23,1	n.a.	n.a.	0,5	13,3	n.a.
K**	n.a.	n.a.	2,5	0,5	n.a.	211
Mg	5,9	n.a.	2,5	0,5	n.a.	32
Zn	4,7	1300	n.a.	0,2	n.a.	n.a.
Na**	n.a.	n.a.	2,5	0,5	n.a.	236
P**	n.a.	1080	10	0,5	n.a.	n.a.
S	50,0	n.a.	10	n.a.	n.a.	n.a.

* Shell-Rimula; ** keine Daten für Kraftstoffbeitrag verfügbar

7.6.2 Beispiele gebräuchlicher Motoröladditive

Tabelle 7-70: Beispiele gebräuchlicher Motoröladditive [62] (schwere Nutzfahrzeuge)

Stoff	Anteil (Ma.%) Nfz.-Motoröl	Bedeutung
Detergenzien		
Calciumsulfonate	2.5	Hoch
Calciumphenate	2.5	Hoch
Calciumsalicylate	2.5	Hoch
Magnesiumsulfonate	1.2	Niedrig
Dispersionsmittel:		
organische Stoffe, v.a. Alkylsuccimide, Succinatester		
Verschleißschutz		
Zinkdialkyldithiophosphat	1.4	Sehr Hoch
Zinkdithiodiarylphosphat	0.1	Niedrig
Alterungs- und Korrosionsschutz: fast ausschließlich organische Verbindungen		
Phosphite	k.A.	Niedrig
Schauminhibitoren		
Polyalkylsiloxane	10^{-3} - 10^{-4}	Hoch
Viskositätsindex- und Stockpunktverbesserer:		
organische Verbindungen (Polykohlenwasserstoffe (VI), Polyalkylmethacrylat (SP))		
Reibungsverbesserer: v.a. Fettsäurederivate		
Trialkylphosphate	0.1	Niedrig
Trikresylphosphate	k.A.	Niedrig
Chlorparaffine	k.A.	Niedrig

7.6.3 Schätzwerte für den Durchsatz anorganischer Elemente durch Diesel-Abgasnachbehandlungssysteme

In Tabelle 7-71 sind die aus oben gegebenen Verbrauchs- und Gehaltsdaten abgeschätzten Durchsätze potentieller anorganischer Gifte durch ein Nachbehandlungssystem gegeben.

Tabelle 7-71: Schätzwerte für den Durchsatz anorganischer Gifte

Element	Durchsatz [100000 km Laufleistung]
Al	860 g
Ca	1170 g
Cl	118 g
Cr	115 g
Cu	65 g
Fe	650 g
K	220 g*
Mg	195 g
Zn	90 g
Na	230 g*
P	65 g*
S	1400 g

* ohne Kraftstoffbeitrag

7.6.4 Übersicht über chemische Analysen im Feld gealterter Fahrzeugkatalysatoren in der Literatur

In der folgenden Tabelle 7-72 ist eine Übersicht über publizierte Elementaranalysen im Feld bzw. während des Motorbetriebs gealterter Fahrzeugkatalysatoren gegeben. Gegeben sind Gehaltsdaten der jeweils analysierten potentiellen Katalysatorgifte. Für detailliertere Informationen zur Historie der Proben wird auf die gegebenen Literaturstellen verwiesen.

Tabelle 7-72: Übersicht über publizierte Elementaranalysen im Feld oder am Prüfstand gealterter Fahrzeugkatalysatoren

Autor, Jahr	Katalysatortyp	Laufleistung*	Herkunft	Katalysatorgifte
Angelidis 1995 [69]	TWC	40000- 200000km	Lancia, Citroen, etc.	Ma.% bez. auf den WC; max. P: 6, Ca: 0.4, S: 0.4, Zn: 0.2, Pb:0.8
Rokosz 2001 [46]	DOC, Pd/Al ₂ O ₃	102000 Mi. - 120000 Mi.	Ford Crown Victoria Taxi, New York (1996)	Ma.% bez. auf den WC; max. 3.2 P, 1.3 Zn, 0.2 Ca, Mg
Fernandez- Ruiz 2002 [70]	TWC, M / Al ₂ O ₃ -SiO ₂	> 59000 km	Ford Focus I, Spanien, Alter unbek.	Mol % gegen Si: P:2, Ca: 0.9, Ni: 0.03, Zn: 0.6
Larese 2003 [71]	TWC M / Al ₂ O ₃ -SiO ₂	30000 km	Ford Focus 2.0, Spanien (1999)	Qualitative SEM-EDX- Analyse: Ca, P, Fe, Zn, Cu
Galisteo 2004 [72]	DOC, Pt/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	77000 km	Ford Galaxy TDI, Spanien (2002)	Mol % gegen Si: S: 5, P: 1.5, Ca: 0.5, Fe: 1.5, Zn: 0!
Zotin 2005 [73]	Pd-bas. TWC	300 h Prüfstand (80000 km)	Keine Angabe**	Qualitative SEM-EDX- Analyse: P, S, Cl, Ca, Fe, Zn
Granados 2005 [74]	TWC	66000 km	Ford Focus 1.6	Ma.% bez. auf den WC; max. P: 5, Zn: 0.5, Pb: 2
Cheng 2007 [11]	Cu-Zeolith für CH-SCR	115000 km, Prüfstand	Ford Focus, DOC vorgesaltet	Ma.% bez. auf den Monolithen; max. 0.3 P, 0.05 Zn, 0.1 Ca
Andersson 2007 [13]	DOC, Pt/Al ₂ O ₃	70000 km- 160000 km	K1: Volvo V70 Volvo XC 70	Qualitative SEM-EDX- Analyse: P, S, Ca, kein Zn!

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1: Anteil mobiler Abgasquellen an NO_x-Abgasemissionen in den USA, 2003.
- Abbildung 1-2: MAN-TGA-IV-System: Abgasnachbehandlung in Serien-LKW mittels NH₃-SCR.
- Abbildung 2-1: Schema Gasdosierung und Probenahme im monolithischen „Multichannel-Reaktor“.
- Abbildung 2-2: Mechanische, thermische und chemische Katalysatoralterungsvorgänge.
- Abbildung 2-3: Katalysatorvergiftung und Unterteilung in selektive, nichtselektive und antiselektive Vergiftung nach Bartholomew.
- Abbildung 2-4: Katalysatorfouling am Beispiel des „Cokings“ eines Metall/Träger-Katalysators.
- Abbildung 2-5: Keramische (links) und metallische Katalysatorgeometrien (Monolithe).
- Abbildung 2-6: Einfluss des Stofftransports auf heterogen katalysierte Reaktionen am Beispiel einer „Light-Off“-Kurve aus der Abgaskatalyse und einer idealisierten Washcoat-Geometrie
- Abbildung 2-7: EDX-Mapping eines am Teststand gealterten Fahrzeugkatalysators, Cu-Zeolith, 115000 km, Ford Focus.
- Abbildung 2-8: Korrelation zwischen NO_x- und Partikelemissionen bei verschiedenen Motorbetriebspunkten und jeweils mögliche Konzepte zur Abgasnachbehandlung („Ruß-No_x-Schere“).
- Abbildung 2-9: Postulierte Reaktionswege bei der Entstickung mit NO_x-Speicher-katalysatoren.
- Abbildung 2-10: Künftiges Katalysatorsystem für die Entstickung mit dem NH₃-SCR-Verfahren.
- Abbildung 2-11: Topsøe-Mechanismus der NH₃-SCR an V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren.
- Abbildung 2-12: Mikroporengeometrie in den Zeolithen ZSM-5 und Beta.
- Abbildung 2-13: Unterschiedliche Eisenzentren bzw. Agglomerationsgrade in Fe-Zeolithen [156].
- Abbildung 2-14: Infrarot-Spektren in diffuser Reflexion (DRIFTS) von Fe-Zeolithen.
- Abbildung 2-15: Simplifizierter Chemismus der NH₃-SCR an Fe-Zeolithen nach Long und Yang.
- Abbildung 2-16: DeNO_x-Aktivität verschiedener axialer Segmente eines im Feld gealterten Cu-Zeolith-SCR-Katalysators und zugehörige Resultate der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak.
- Abbildung 2-17: Vergleichende Alterung eines Ce-ZSM-5-SCR-Katalysators am Motorteststand und im Laborreaktor.
- Abbildung 2-18: NH₃-Slip-DeNO_x-Kurven von durch P-vergifteten Fe-Zeolith-Katalysatoren nach Silver bei 390 °C.
- Abbildung 3-1: Lösungsweg zu Evaluierung der chemischen Deaktivierung von Fe- Zeolith-SCR-Katalysatoren.
- Abbildung 4-1: Geometrie eines „Multichannelreaktors“ als Katalysatorbibliothek für Hochdurchsatzuntersuchungen, Monolith mit Gas- und Flüssigkeitsdichten Wänden und einer Zelldichte von 72 cpsi.
- Abbildung 4-2: Für Aktivitätsuntersuchungen genutzte Einzelkanäle eines „Multichannelreaktors“.
- Abbildung 4-3: NO-Oxidationskatalysatoren für Nutzfahrzeuge (400 cpsi) wie geliefert und deren Teilung in quaderförmige Probenkörper (L=150 mm, 7 7 Kanäle, d_c≈1.1 mm) für den Scale up von Hochdurchsatzuntersuchungen.
- Abbildung 4-4: Pipettierroboter Tecan Miniprep 60.
- Abbildung 4-5: (A): Halterung und Abdichtung des monolithischen Substrats. („Multichannelreaktor“).
(B): Pipettierkapillare während der Dosierung wässriger Precursorlösung in einen Einzelkanal.
- Abbildung 4-6: Sequenz der automatisierten Sättigung eines katalytischen Washcoats mit einer wässrigen Precursorlösung im Rahmen der „Pseudo-Incipient-Wetness“-Methode zur Erzeugung von Katalysatorbibliotheken für Hochdurchsatzuntersuchungen.
- Abbildung 4-7 : Prinzipschema der parallelisierten Katalysatorvergiftung durch Aerosole und Gase.
- Abbildung 4-8: Prinzipschema der HT-Anlage.

- Abbildung 4-9: Prinzipschema des Strömungsreaktors zur katalytischen Testung von monolithischen Abgaskatalysatoren in realitätsnahe Maßstab.
- Abbildung 4-10: Pulverreaktor aus Quarzglas für NH₃-TPD-Untersuchungen.
- Abbildung 5-1: Beheizte Zone der Hochdurchsatzapparatur, Mess- und Regelstrecken.
- Abbildung 5-2: Prinzipschema Gasversorgung der Hochdurchsatzapparatur.
- Abbildung 5-3: Aufsicht auf die Unterseite des Reaktorsegments der Hochdurchsatzapparatur.
- Abbildung 5-4: Innenraum der Bewegungszone der Dosier-/Probenahme-Sonde.
- Abbildung 5-5: (A): Detailschema der Dosier- und Probenahmesonde; (B): Aufsicht auf das System unter Messbedingungen.
- Abbildung 5-6: Konzentrationsprofil NO während der Untersuchung von 7 Einzelkanälen eines „Multichannelreaktors“ (vergifteter NO-Oxidationskatalysator).
- Abbildung 5-7: Reynoldszahlen im Einzelkanal des Multichannelreaktors bei quadratischer Beschichtungsgeometrie und einer Beschichtungsstärke von 400 µm
- Abbildung 5-8: Temperaturprofil im Multichannelreaktor bei einer Nenntemperatur von 350 °C.
- Abbildung 5-9: Gemessene Testgaszusammensetzung in der Hochdurchsatzapparatur bei Blindmessung.
- Abbildung 5-10: Messwerte für die Konzentration von Stickstoffmonoxid im Abgas bei katalytischer Testung in 128 Einzelkanälen von beschichteten, ansonsten unbehandelten „Multichannelreaktoren“.
- Abbildung 5-11: Doppelschneckenmuster für die Präparation von 64 · 2 Katalysatorzusammensetzungen unter Minimierung geometrischer Einflüsse auf Messdaten.
- Abbildung 5-12: Gehalte und axiale Gehaltsgradienten potentieller Katalysatorgifte von im Feld gealterten Diesel-Oxidationskatalysatoren.
- Abbildung 5-13: Light-off Kurven des monolithischen Fe-MFI-SCR-Katalysators und Ammoniakdurchbruch-DeNO_x-Kurven.
- Abbildung 5-14: UV-VIS-DRS Spektrum und temperaturprogrammierte Reduktion eines unvergifteten Fe-MFI-Katalysators mit Wasserstoff.
- Abbildung 5-15: Pulverdiffraktogramm des Fe-MFI-Zeolithen
- Abbildung 5-16: (A): Temperaturprogrammierte Desorption von NO₂; (B): Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃ von einem unvergifteten Fe-MFI-SCR-Katalysator.
- Abbildung 5-17: Selektivitäten der Umsetzung von Ammoniak zu Stickstoff mit NO_x über jeweils eine Katalysatorbibliothek.
- Abbildung 5-18: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; K, Na.
- Abbildung 5-19: Light-off Kurven von unter der Anwendung des „Gasphasenverfahrens“ mit Alkalimetallen belasteten Fe-MFI-Katalysatoren.
- Abbildung 5-20: Aktivität eines durch Kurzzeitimprägnierung mit 1.1 Ma. % Kalium belasteten Fe-MFI-Katalysators.
- Abbildung 5-21: Aktivitätsuntersuchungen vergifteter (K, Na) Pulverkatalysatoren.
- Abbildung 5-22: UV-VIS-DRS-Spektren und temperaturprogrammierte Desorption von NO₂ bei Kaliumvergiftung.
- Abbildung 5-23: Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃ und DRIFTS-Spektren nach ex-situ-Sättigung mit Pyridin.
- Abbildung 5-24: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; Ca, Mg.
- Abbildung 5-25: Aktivitätsuntersuchungen vergifteter (Ca, Mg) Pulverkatalysatoren.
- Abbildung 5-26: UV-VIS-DRS-Spektren und temperaturprogrammierte Desorption von NH₃, Erdalkalimetallvergiftung.
- Abbildung 5-27: Region der OH-Streckschwingungen im DRIFTS-Spektrum der mit Ammoniak gesättigten Katalysatoren.
- Abbildung 5-28: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; P, Zn.

- Abbildung 5-29: Selektivitäten von mit Phosphor belasteten Fe-MFI-Katalysatoren in Abhängigkeit vom NO-Umsatz.
- Abbildung 5-30: Aktivität von mittels des Gasphasenverfahrens mit Phosphor und Zink belasteten Katalysatoren.
- Abbildung 5-31: Aktivitätsuntersuchungen vergifteter (P, Zn) Pulverkatalysatoren.
- Abbildung 5-32: Temperaturprogrammierte Desorption von NO₂, (P, Zn).
- Abbildung 5-33: Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃, (P, Zn).
- Abbildung 5-34: Temperaturprogrammierte Reduktion mit H₂, (P, Zn).
- Abbildung 5-35: UV-VIS-DRS-Spektren; Phosphor- bzw. Zinkvergiftung.
- Abbildung 5-36: MAS-NMR-Spektren von Fe-BEA-Katalysatoren.
- Abbildung 5-37: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; Cu, Fe, Cr.
- Abbildung 5-38: Relation des Ammoniakumsatzes und des NO-Umsatzes über jeweils eine Katalysatorbibliothek.
- Abbildung 5-39: Lachgasbildung an CuO unter SCR-Bedingungen nach Centi.
- Abbildung 5-40: Lachgasbildung an mit Chrom belasteten Fe-Zeolith-Katalysatoren
- Abbildung 5-41: Aktivität von mittels des „Gasphasenverfahrens“ mit Kupfer und Chrom belasteten Katalysatoren.
- Abbildung 5-42: Lachgasproduktion an mittels des „Gasphasenverfahrens“ mit Kupfer und Chrom belasteten Katalysatoren.
- Abbildung 5-43: Aktivitätsuntersuchungen eines vergifteten (Cr) Pulverkatalysators.
- Abbildung 5-44: Mittlere relative Stickstoff-Ausbeuten in Hochdurchsatzuntersuchungen; S.
- Abbildung 5-45: Qualitativer Vergleich relativer Aktivitäten von Fe-MFI-Katalysatoren bei einer Additivbeladung von 0.3 mmol/g_{Kat}
-
- Abbildung 7-1: Gesamt-IR-Spektrum aller analysierten Abgaskomponenten.
- Abbildung 7-2: Kalibrierspektrum 1000 vppm NO in N₂.
- Abbildung 7-3: Kalibrierspektrum 1020 vppm NO₂ in N₂.
- Abbildung 7-4: Kalibrierspektrum 500 vppm N₂O in N₂.
- Abbildung 7-5: Kalibrierspektrum 1000 vppm NH₃ in N₂.
- Abbildung 7-6: Druckkalibrationen zur Beschreibung der Ausgabewerte der Analytik in Abhängigkeit vom vorliegenden Druck in der Gasmesszelle.
- Abbildung 7-7: Gasspektren vor und nach Aufnahme eines Hintergrundspektrums.
- Abbildung 7-8: Hauptmenü des Steuerungsprogramms „Multibatch“ für die Hochdurchsatzapparatur.
- Abbildung 7-9: Einfluss von pH-Werten der Imprägnierlösungen auf Resultate von Hochdurchsatzuntersuchungen.
- Abbildung 7-10: Infrarotspektren in diffuser Reflexion des unvergifteten und des mit Calcium belasteten Katalysators.
- Abbildung 7-11: Pulverdiffraktogramme von Fe-MFI-Zeolithen.
- Abbildung 7-12: Pulverdiffraktogramme von Fe-BEA-Zeolithen (Kurzzeitmessungen).
- Abbildung 7-13: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren von Fe-MFI-Katalysatoren.

9 Abkürzungsverzeichnis

a	Oberfläche des Katalysators / Washcoat
A	durchströmte Fläche [m ²]
A/F	„air to fuel ratio“
ANOVA	„analysis of variance“
c _p	Wärmekapazität bei konstantem Druck [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
C _i	Konzentration der Abgaskomponente i
C _s	Konzentration an der Katalysatoroberfläche
c _{Sol,HT}	Konzentration einer wässrigen Precursorlösung für Vergiftung in Hochdurchsatzexperimenten
CPSI	„channels per square inch“
CRNT	„continuously regenerating NO _x -trap catalyst“
d _C	Kanaldurchmesser [m]
d _h	hydraulischer Durchmesser [= 4A/U]; [m]
d _{P,Mittel}	mittlerer Partikeldurchmesser g Gramm
D, D _{mol}	molekularer Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D _{i,eff,Gasgem.}	effektiver molekularer Diffusionskoeffizient der Komponente i im Abgasgemisch [m ² /s]
D _{ij}	binärer Diffusionskoeffizient der Komponente i in Komponente j [m ² /s]
D _{Knudsen}	Diffusionskoeffizient nach Knudsen [m ² /s]
D _{P,eff}	effektiver Diffusionskoeffizient im Porensystem [m ² /s]
DeNO _x	N ₂ -Ausbeute
DOC	Dieseloxydationskatalysator
DoE	„Design of Experiments“, statistische Versuchsplanung
DPF	Dieselpartikelfilter
E _A	Aktivierungsenergie
EDX	energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
ELS	elektronische Leerlauf-Stabilisierung
EM	Edelmetall
ETC	„exhaust test cycle“
F= V	Volumenstrom des Abgases [nml/h]
F	Testgröße F (=s ₁ /s ₂) im Kontext einer Varianzanalyse
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GHSV	„gas hourly space velocity“, Gasvolumenstrom/Reaktorvolumen [h ⁻¹]
HT	„High Throughput“
k _g	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
kj	Kilojoule
kWh	Kilowattstunde
l	Kantenlänge eines Einzelkanals eines monolithischen Substrats
L	Länge (eines Monolithen bzw. eines Monolithkanals) [m]
L _{ein}	Länge der turbulenten Einlaufzone in einen Monolithkanal [m]
LNT	„lean NO _x trap“
m _{WC} =W	Katalysatormasse
M _i	molare Masse der Abgaskomponente i
Mph	Meilen pro Stunde
NO _x	Gesamtheit der Stickoxide
NSCR	„non selective catalytic reduction“; nicht selektive katalytische Reduktion
NSR	„NO _x storage and reduction (catalysis)“; NO _x -Speicherkatalyse
p	Druck [Pa]
P	Wahrscheinlichkeit
QSAR	„quantitative structure activity relationship“
QSPR	„quantitative structure property relationship“
r _{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit [mol·s ⁻¹ ·g _{Kat} ⁻¹]
r _{v,eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit [mol·s ⁻¹ ·m ³ _{Kat} ⁻¹]

$r_{a,eff}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{Kat}}^2 \cdot \text{m}^{-1}$]
$r_{\text{Kap.}}$	Radius der Probenahmekapillare in Hochdurchsatzuntersuchungen
R	Gaskonstante
R^2	Korrelationskoeffizient
R_i	Zeitgesetz der Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i
Re	Reynolds-Zahl [$= (u_{\text{Mittel}} \cdot d_c) / \nu$]
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
s_i (S)	empirische Standardabweichung einer Stichprobe i
S_i	Selektivität der Umsetzung von Spezies i
SCR	„selective catalytic reduction“; selektive katalytische Reduktion
SOF	„soluble organic fraction“
t	Zeit
t	im Kontext einer Varianzanalyse: Wert der Student Verteilung bei T
T	Temperatur
T	Testgröße T
T_{50}	„Light-off“ Temperatur; Temperatur bei 50 % Umsatz einer Abgaskomponente
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPR	Temperatur-Programmierte Reduktion
TWC	„three way catalyst“, 3-Wege Katalysator für Ottomotoren
u	Lineargeschwindigkeit [m/s]
u_{Mittel}	mittlere Lineargeschwindigkeit ($=F/A$)
U	Umfang eines katalytischen Coatings
ULSD	„Ultra low sulphur diesel“; $S < 10$ vppm
WC	Washcoat
V_{Reaktor}	Reaktorvolumen [m^3]
VWT	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$; bimetallische SCR-Katalysatoren
$W=m_{\text{WC}}$	Katalysatormasse
WA	Wasseraufnahme
X_i	Umsatz von Komponente i
X_j	Molenbruch der Komponente j im Abgasgemisch
$X_{i,\text{Mittel}}$	arithmetischer Mittelwert einer Stichprobe i
X_{Kat}	Katalysatorbeladung
XRD	Röntgendiffraktometrie
XPS	Photoelektronenspektroskopie
Y_i	Massenbruch der Komponente i im Abgasgemisch
Y_{NO_2}	Stickstoffdioxid-Ausbeute
ZDDP	Zinkdialkyldithiophosphate
α	Verhältnis Ammoniak zu NO_x im Abgasgemisch (Feed)
$\Delta H_{f,i}$	Bildungsenthalpie [J/mol]
ΔH_r	Reaktionsenthalpie [J/mol]
Δh	Länge der Probenahmekapillare in Hochdurchsatzuntersuchungen
ρ	Dichte [g/m^3] $\rho^{\text{eff,Gasgem.}}$ Dichte des Abgasgemischs [kg/m^3]
$\mu^{\text{eff,Gasgem.}}$	dynamische Viskosität des Abgasgemischs
μ_i	dynamische Viskosität einer Abgaskomponente
λ	Wärmeleitkoeffizient [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
δ_{WC}	Dicke eines Washcoats [m]
ν	kinematische Viskosität [m^2/s]

10 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.kba.de/nn_330190/DE/Statistik/Kraftverkehr
- [2] www.epa.gov; „US Environmental Protection Agency“, Doc. Nr. 456/F-98-005
- [3] www.umweltbundesamt.de/verkehr/rechtrahm/schadstoffemiss/lkw
- [4] S. Eichleder, Skriptum „Emissionsproblematik von Straßenfahrzeugen“, TH Graz, **2003**.
- [5] F. Klingstedt, K. Arve, K. Eranen, D. Murzin, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 273-282.
- [6] E. Jacobs, „Perspektiven der mobilen SCR-Technik“, Beitrag zum 15. Aachener Motorenkolloquium, **2006**, 1, 1-14.
- [7] M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Soger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal., B*, **2006**, 67, 187-196.
- [8] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, *Appl. Catal., B*, **2007**, 70, 80-90.
- [9] MAN Nutzfahrzeuge AG: „Innovative MAN Solutions for Euro 4 and Euro 5“, (http://www.man-mn.com/datapool/mediapool/103/Euro4_5_engl_IAA_06.pdf)
- [10] N. Clark, *SAE Technical Paper 2005-01-1861*, **2005**, 01, 1861-1867.
- [11] Y. Cheng, L. Xu, J. Hargas, M. Jagner, C. Lambert, *SAE Special Publication*, **2007**, SP-2080, 499-506.
- [12] I. Nova, L. dall'Acqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, *Appl. Catal., B*, **2001**, 35, 31-42.
- [13] J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, M. Skoglundh, *Appl. Catal., B* **2007**, 72, 71-81.
- [14] M. Casapu, J. Grunwaldt, M. Maciejewski, M. Wittrock, U. Göbel, A. Baiker, *Appl. Catal., B* **2006**, 63, 232-242.
- [15] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schulz, X.-D. Xiang; *Science*, **1995**, 270, 273-275.
- [16] W. F. Maier, K. Stoewe, S. Sieg; *Angew. Chem Int. Ed.*, **2007**, 46, 6016-6067.
- [17] J. Cypes, S. Cizeron, A. Hagemayer, A. Volpe Jr., „*Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis*“, Vol.2, Heterogeneous Catalysis.
- [18] K. Stoewe, „*Design of Experiments and data mining*“, Dechema Summer School Oberthal, September 2008.
- [19] C. Breuer, „*Kombinatorische Katalyse*“, Dissertation, TU Darmstadt, **2009**.
- [20] I. Gerdes, F. Klawonn, R. Kruse, „*Evolutionäre Algorithmen*“, Band 1, Vieweg & Sohn Verlag, **2004**.
- [21] M. Holena, M. Baerns, *Catal. Today*, **2003**, 81, 485-494.
- [22] D. C. Montgomery, „*Design and Analysis of Experiments*“, Band 6, Wiley John & Sons, **2005**.
- [23] F. Schüth, J. Demuth, *Chem. Ing. Tec.*, **2006**, 78, 851-861.
- [24] J. Klein, C. W. Lehmann, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem Int. Ed.*, **1998**, 37, 3369-3372.
- [25] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal., A*, **2001**, 222, 79-89.
- [26] A. Holzwarth, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem*, **1998**, 110, 2788-2792.
- [27] O. Trapp, *Angew. Chem Int. Ed.*, **2007**, 46, 5609-5613.
- [28] G. Rothenberg, *Catal. Today*, **2008**, 137, 2-10.
- [29] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, F. Schüth; *QSAR Comb. Sci.*, **2003**, 22, 729-736.
- [30] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schüth; *Angew. Chem Int. Ed.*, **2004**, 43, 5347-5349.
- [31] K. Yaccato, A. Hagemeyer, A. Lesik, A. Volpe, H. Weinberg, *Top. Catal.*, **2004**, 30-31, 127-132.
- [32] M. Wallin, S. Forser, P. Thormaehlen, M. Skoglundh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 7723-7731.
- [33] M. Richter, M. Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, M. Schneider, M. M. Pohl, R. Fricke, *Appl. Catal., B* **2002**, 36, 261-277.
- [34] O. C. Gobin, A. Martinez Joaristi, F. Schüth, *J. Catal.*, **2007**, 252, 205-214.

- [35] M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal., A*, **2003**, 254, 35-43.
- [36] C. Breuer, M. Lucas, F. Schütze, P. Claus, *Comb. Chem. High Throughput Screening*, **2007**, 10, 59-70.
- [37] S. Serkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem Int. Ed.*, **1999**, 38, 2794-2799.
- [38] J. M. Caruthes, J. A. Lauterbach, K. T. Thomson, V. Venkatasabramanian, C. M. Snively, A. Bhan, S. Katare, G. Oskarsdottir, *J. Catal.*, **2003**, 216, 98-109.
- [39] G. G. Park, H. Jeong Chae, I. Nam, J. Woo Choung, K. Ho Choi, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2001**, 48, 337-343.
- [40] J. A. Pieterse, G. D. Pirngruber, J. A. van Bokhoven, S. Booneveld, *Appl. Catal., B*, **2007**, 71, 16-22.
- [41] Y. Cheng, J. Hoard, C. Lambert, J. H. Kwak, C. H. Peden, *Catal. Today*, **2008**, 136, 34-39.
- [42] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 17-60.
- [43] H. DaCosta, C. Shannon, R. Silver, *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP 2007, SP-2080*, 387-394.
- [44] G. Ertl (Ed.), *“Environmental Catalysis”*, Wiley VCH, New York, **1999**.
- [45] R. Silver, M. Stefanick, B. Todd, *Catal. Today*, **2008**, 136, 28-33.
- [46] J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. Paputa Peck, R. W. McCabe, *Appl. Catal., B* **2001**, 33, 205-215.
- [47] W. Williamson, *SAE Technical Paper 841406* **1984**, 14, 06.
- [48] S. Eaton, *SAE Technical Paper 2006-01-3422* **2006**, 01, 3422.
- [49] A. Cybulski, J. A. Moulijn (Ed.) *„Structured Catalysts and Reactors“*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [50] <http://www.amc.katalysatoren.de>
- [51] S. Matsumoto, *Catal. Today*, **2004**, 90, 183-190.
- [52] G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **1953**, A219, 186-203.
- [53] P. Hirth, W. Maus, N. Mladenov, R. Brück, O. Deutschmann, *„Grundlagen der laminaren und der turbulenten Katalyse“*, Beitrag zum 15. Wiener Motorenkolloquium, **2006**.
- [54] R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Appl. Catal., B*, **2008**, 81, 161-181.
- [55] U. Ullah, S. Waldrum, C. J. Bennett, T. Truex, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, 2413-2417.
- [56] M. Crocoll, *“Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen“*, Dissertation, TU Karlsruhe, **2003**.
- [57] D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Development*, **1971**, 10(4), 541-547.
- [58] F. H. M. Dekker, A. Blik, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, 50, 3573-3580.
- [59] DIN EN 590:2000-02, Kraftstoffe für Fahrzeuge – Dieselmotoren.
- [60] DIN EN 14214:2003, Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren.
- [61] DIN V 70070, Dieselmotoren – NO_x-Reduktionsmittel AUS32 – Anforderungen und Prüfverfahren.
- [62] D. Keller, A. Boehncke, I. Mangelsdorf, *„Zusammenstellung und Bewertung der bekannten Daten über relevante Mineralöl-Additive und ihre Verbrennungsprodukte“*, Forschungsbericht UBA FuE-Vorhaben 29644836, Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, im Auftrag des Umweltbundesamtes, **1999**.
- [63] Y. Wang, K. Huang, C. Li, H. Mi, J. Luo, P. Tsai, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4637-4643.
- [64] C. Kweon, S. Okada, J. C. Stetter, C. G. Christenson, M. M. Shafer, J. J. Schauer, D. E. Foster, *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP 2003, SP-1797*, 133-152.
- [65] M. Lim, G. Ayoko, L. Morawska, Z. Ristovski, E. Jayaratne, *Fuel* **2007**, 86, 1831-1839.
- [66] V. Harle, L. Rocher, World Patent WO 2008107364 A1 20080912, **2008**.
- [67] Pattas, K.; Roumbos, A.; Lemaire, J.; Mustel, W.; Rouveiolles, P., *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP-1140*, **1996**, 71-81.
- [68] M. J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. Paputa Peck, R. W. McCabe, *Appl. Catal., B* **2001**, 33, 205-215.
- [69] T. N. Angelidis, S. A. Sklavounos, *Appl. Catal., A* **1995**, 133, 121-132.

- [70] R. Fernandez-Ruiz, M. Furio, F. Galisteo, C. Larese, M. Lopez-Granados, R. Mariscal, J. Fierro, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5463-5469.
- [71] C. Larese, F. C. Galisteo, M. L. Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furio, R. F. Ruiz, *Appl. Catal., B* **2003**, 40, 305-317.
- [72] F. C. Galisteo, C. Larese, R. Mariscal, M. L. Granados, J. Fierro, R. Fernandez-Ruiz, M. Furia, *Top. Catal.*, **2004**, 30-31, 451-456.
- [73] F. M. Z. Zotin, O. da Fonseca Martins Gomes, C. H. de Oliveira, A. A. Neto, M. J. B. Cardoso, *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 157-167.
- [74] M. Lopez Granados, C. Larese, F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, J. Fierro, R. Fernandez-Ruiz, R. Sanguino, M. Luna, *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 77-85.
- [75] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, „Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1997**.
- [76] S. Eichleder, Skriptum Vorlesung „Emissionsproblematik von Straßenfahrzeugen, TH Graz, **2003**.
- [77] S. Bhattacharyya, R. K. Das, *Int. J. of Energy Res.*, **1999**, 23, 351-369.
- [78] H. Wise, M. F. Frech, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 1724-1727.
- [79] Z. Liu, S. I. Woo, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2006**, 48, 43-89.
- [80] F. Garin, *Appl. Catal., A* **2001**, 222, 183-219.
- [81] M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 1, 1272-1273.
- [82] R. M. Heck, *Catal. Today*, **1999**, 53, 519-523.
- [83] W. M. Weigert, E. Koberstein, *Angew. Chem*, **1976**, 88, 657-663.
- [84] M. Takeuchi, S. Matsumoto, *Top. Catal.*, **2004**, 28, 151-156.
- [85] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson, E. Fridell, *Catal. Today* **2002**, 73, 279-286.
- [86] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tec.*, **2005**, 77, 1333-1355.
- [87] H. Akama, K. Matsushita, *Catal. Surv. Jap.*, **1999**, 3, 139-146.
- [88] R. Burch, J. A. Sullivan, *Catal. Today*, **1998**, 42, 13-23.
- [89] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Today*, **1995**, 26, 185-206.
- [90] J. S. Rischer, M. R. Sandner, US Patent 4-297-329, **1981**.
- [91] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, *Shokubai*, **1990**, 430-433.
- [92] A. Corma, V. Fornes, E. Palomares, *Appl. Catal., B*, **1997**, 11, 233-242.
- [93] H. Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **1998**, 180, 171-183.
- [94] S. Matsumoto, *Catal. Today*, **1996**, 29, 43-45.
- [95] V. G. Komvokis, E. F. Iliopoulou, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, C. L. Marshall, *Appl. Catal., A*, **2007**, 325, 345-352.
- [96] L. Capek, K. Novoveská, Z. Sobalík, B. Wichterlová, L. Cider, E. Jobson, *Appl. Catal., B*, **2005**, 60, 201-210.
- [97] N. W. Cant, D. Angove, D. Chambers, *Appl. Catal., B* **1998**, 17, 63-73.
- [98] P. Ciambelli, P. Corbo, F. Migliardini, *Catal. Today*, **2000**, 59, 279-286.
- [99] I. Liu, N. Cant, M. Kögel, T. Turek, *Catal. Lett.* **1999**, 63, 214-244.
- [100] Y. Cheng, J. Hoard, C. Lambert, J. H. Kwak, C. H. Peden, *Catal. Today*, **2008**, 136, 34-39.
- [101] E. Jacob, „Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garant für niedrigste NO_x-Emissionen“, Beitrag zum 27. Wiener Motorenkolloquium, **2006**.
- [102] N. Macleod, R. M. Lambert, *Chem. Comm.*, **2003**, 1300-1301.
- [103] G. J. Millar, A. Canning, G. Rose, B. Wood, L. Trewartha, I. D. R. Mackinnon, *J. Catal.*, **1999**, 183, 169-181.
- [104] J. H. Baik, S. D. Yim, I. Nam, Y. S. Mok, J. Lee, B. K. Cho, S. H. Oh, *Top. Catal.*, **2004**, 30-31, 37-41.
- [105] W. E. J. van Kooten, B. Liang, H. C. Krijnsen, O. L. Oudshoorn, H. P. A. Calis, C. M. van den Bleek, *Appl. Catal., B*, **1999**, 21, 203-213.
- [106] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5595-5596.

- [107] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **1999**, 188, 332-339.
- [108] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **2002**, 207, 274-285.
- [109] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Today*, **2008**, 136, 18-27.
- [110] M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun, *Reaction Kinetics and Catal. Lett.*, **2005**, 86, 347-354.
- [111] M. Devadas, "Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM-5", Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, **2006**.
- [112] R. Long, R. Yang, *Catal. Lett.*, **2001**, 74, 201-205.
- [113] L. Capek, V. Kreibich, J. Dedecek, T. Grygar, B. Wichterlova, Z. Sobalik, J. Martens, R. Brosius, V. Tokarova, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2005**, 80, 279-289.
- [114] A. Tissler S. Brandenberger, O. Kröcher, R. Althoff, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2008**, 50, 492-531..
- [115] S. Kumar, „On the Nature of different Fe Sites in Fe-containing micro and mesoporous Materials and their Catalytic Role in the Abatement of Nitrogen Oxides from Exhaust Gases” Dissertation, Humboldt Universität Berlin, **2005**.
- [116] M. Schwidder, „Beiträge zur Identifizierung der aktiven Zentren in Fe/ZSM-5-DeNOx-Katalysatoren“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2006**.
- [117] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 52-59.
- [118] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal., B* **1998**, 18, 1-36.
- [119] A. Satsuma, A. D. Cowan, N. W. Cant, D. L. Trimm, *J. Catal.*, **1999**, 181, 165-169.
- [120] J. A. Sullivan, O. Keane, *Appl. Catal., B* **2005**, 61, 244-252.
- [121] M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel, A. Wokaun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4120-4126.
- [122] J. Y. Kim, Y. Cheng, J. E. Patterson, P. M. Laing, C. K. Lambert, *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP* **2007**, SP-2080, 507-515.
- [123] A. Baiker, P. Dollenmeier, M. Glinski, A. Reller, *Appl. Catal.*, **1987**, 35, 351-364.
- [124] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catal. Today*, **1998**, 42, 101-116.
- [125] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian, *J. Catal.*, **2006**, 239, 1-36.
- [126] N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, H. Topsoe, *J. Catal.*, **1995**, 151, 241-252.
- [127] L. Lietti, G. Busca, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal., B*, **1998**, 18, 1-36.
- [128] M. Anstrom, N. Topsoe, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **2003**, 213, 115-125.
- [129] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.*, **2007**, 245, 1-10.
- [130] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.*, **1990**, 64, 259-278.
- [131] J. A. Dumesic, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, T. Slabik, *J. Catal.*, **1996**, 163, 409-417.
- [132] G. T. Went, L. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, *J. Catal.* **1992**, 134, 492-505.
- [133] N. Topsoe, T. Slabik, B. S. Clausen, T. Z. Srnak, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **1992**, 134, 742-746.
- [134] C. Lin, H. Bai, *Appl. Catal., B*, **2003**, 42, 279-287.
- [135] J. Chen, R. Yang, *Appl. Catal., A*, **1992**, 80, 135-148.
- [136] A. Gora, E. Broclawik, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 215, 187-193.
- [137] A. Benz, *VGB Kraftwerkstechnik*, **1999**, 7, 60-63.
- [138] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, S. Cardoso, R. A. Smith, *Appl. Catal., A*, **2004**, 275, 207-212.
- [139] J. P. Chen, R. T. Yang, *J. Catal.*, **1990**, 125, 411-420.
- [140] D. Vogel, F. Richter, J. Sprehe, W. Gajewski, H. Hofmann, *Chem. Ing. Tec.*, **1988**, 60, 714-715.
- [141] A. Kling, C. Andersson, A. Myringer, D. Eskilsson, S. G. Jaras, *Appl. Catal., B*, **2007**, 69, 240-251.
- [142] D. Nicosia, M. Elsener, O. Kröcher, P. Jansohn, *Top. Catal.* **2007**, 42-43, 333-336.
- [143] M. Tokarz, B. Järas, B. Persson, *Studies in Surf. Sci.* **1991**, 68, 523-530.
- [144] S. Soyer, A. Uzun, S. Senkan, I. Onal, *Catal. Today*, **2006**, 118, 268-278.
- [145] O. Kröcher, M. Elsener, *Appl. Catal., B*, **2008**, 77(3-4), 215-227.
- [146] R. Khodayari, C. U. I. Odenbrand, *Appl. Catal., B*, **2001**, 30, 87-99.
- [147] M. Klimczak, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2010.
- [148] F. Castellino, S. B. Rasmussen, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, R. Fehrmann, *Appl. Catal., B*, **2008**, 83(1-2), 110-122.

- [149] J. Beck, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6: Energietechnik* **2007**, 553, 1-125.
- [150] Z. Zhu, Z. Liu, H. Niu, S. Liu, T. Hu, T. Liu, Y. Xie, *J. Catal.* **2001**, 197, 6-16.
- [151] R. Khodayari, C. U. Ingemar Odenbrand, *Appl. Catal., B*, **2001**, 33, 277-291.
- [152] Z. Huang, Z. Zhu, Z. Liu, Q. Liu, *J. Catal.* **2003**, 214, 213-219.
- [153] S. T. Choo, Y. G. Lee, I. Nam, S. Ham, J. Lee, *Appl. Catal., A* **2000**, 200, 177-188.
- [154] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 20, 117-127.
- [155] <http://www.iza-structure.org/databases>
- [156] J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Domenech, A. Ribeira, I. W. Arends, *J. Catal.*, **2002**, 207, 113-126.
- [157] X. Feng, W. K. Hall, *Catal. Lett.*, **1997**, 46, 11-16.
- [158] H. Y. Chen, E. El-Malki, X. Wang, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **2000**, 162, 159-174.
- [159] H. Y. Chen, X. Wang, W. M. H. Sachtler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3083-3090.
- [160] A. A. Battiston, J. H. Bitter, D. C. Koenigsberger, *Catal. Lett.*, **2000**, 66, 75-79.
- [161] P. Marturano, L. Drozdova, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.*, **2000**, 192, 236-247.
- [162] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Bruckner, W. Grunert, *J. Catal.* **2005**, 231, 314-330.
- [163] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, U. Bentrup, A. Bruckner, *J. Catal.*, **2006**, 239, 173-186.
- [164] European Patent EP 1425099 B1; WO 03/022430 A2
- [165] A. Tissler, S. Brandenberger, O. Kröcher, R. Althoff, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2008**, 50, 492-531.
- [166] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **2002**, 207, 224-231.
- [167] A. Schuler, M. Votsmeier, S. Malmberg, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, P. Kiwic, *SAE Technical Paper* 2008-01-1323, **2008**.
- [168] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **2000**, 194, 80-90.
- [169] E. Teunissen, R. A. van Santen, A. P. I. Jansen, F. B. van Duijneveldt, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 203-210.
- [170] Q. Sun, Z. Gao, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **2001**, 201, 88-99.
- [171] J. Eng, C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1997**, 171, 27-44.
- [172] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* **2009**, 265, 141-147.
- [173] R. Silver, M. Stefanick, B. Todd, *Catal. Today*, **2008**, 136, 28-33.
- [174] W. E. J. van Kooten, H. C. Krijnsen, C. M. van den Bleek & H. P. A. Calis, *Appl. Catal., B*, **2000**, 25, 125-135.
- [175] G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, B. Neveu, *Catal. Today* **1999**, 54, 431-438.
- [176] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci-Eng.*, **2001**, 43, 345-380.
- [177] F. Raif, M. Lucas, P. Claus ; Technischer Bericht / Projekt- und Statusbericht, TUD, TCII, AK Claus, 2008.
- [178] R. W. Flumerfelt, Charles. J. Glover, "Transport Phenomena" in Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, Vol. B1, 4, 5.Auflage, Wiley VCH, New York, **1990**.
- [179] *VDI Wärmeatlas*, 7. erweiterte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [180] J. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley VCH, New York, **1954**.
- [181] R. Reid, J. Prausnitz, B. Poling, „The Properties of Gases and Liquids“, 4. Auflage, McGraw-Hill, New York, **1986**.
- [182] I. Melian-Cabrera, S. Espinosa, J. Groen, B. Linden, F. Kapteijn, J. Moulijn, *J. Catal.* **2006**, 238, 250-259.
- [183] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, *J. Catal.* , **2008**, 260, 205-216.
- [184] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, R. Althoff, *J. Catal.*, **2009**, 268, 297-306.
- [185] R. B. Borade, A. Clearfield; *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6729-6737.
- [186] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 723-736.

-
- [187] P. M. C. Jia, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **1993**, 89, 3659-3665.
- [188] P. Chu, *Intrazeolite Chemistry*, **1983**, 4, 59-78.
- [189] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Appl. Catal., A*, **2002**, 235, 241-251.
- [190] D. Yu, C. Wu, Y. Kong, N. Xue, X. Guo und W. Ding, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 14394-14399.
- [191] K. Damodaran, J. Wiench, S. Cabral de Menezes, Y. Lam, J. Trebosc, J. Amoureux, M. Pruski, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2006**, 95, 296-305.
- [192] A. V. Salker, W. Weisweiler, *Appl. Catal., A*, **2000**, 203, 221-229.
- [193] S. Centi, *Appl. Catal., A*, **1995**, 132, 179-259.
- [194] B. L. Duffy, H. E. Curry-Hyde, N. W. Cant, P. F. Nelson, *J. Catal.*, **1995**, 154, 107-120.
- [195] Y. Cheng, C. Montreuil, G. Cavataio, C. Lambert; *SAE Paper Technical Paper 2008-01-1023*, **2008**.
- [196] G. D. Pirngruber, P. K. Roy, R. Prins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3939-3950.
- [197] L. Lu, L. Li, X. Wang, G. Li; *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17151-17156.
- [198] P. O. Fritz J.H. Lunsford; *J. Catal.*, **1989**, 118, 85-98.
- [199] M.B. Sayed, R. A. Kydd, R. P. Cooney, *J. Catal.*, **1984**, 88, 137-149.
- [200] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano; *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **1992**, 88, 2959-2970.

Paul Kern
Gerhart-Hauptmannstr. 25
35440 Linden

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Promotion selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Linden, den 16.12.2010

Paul Kern

Paul Kern
Gerhart-Hauptmannstr. 25
35440 Linden

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Linden, den 16.12.2010

Paul Kern

Dipl.-Ing. Paul Kern
Gerhart Hauptmann Str. 25
35440 Linden

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Paul Michael Kern
Geburtstag: 25.08.1979
Geburtsort: Gießen
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Ausbildung

Studium

Februar 2006 Beginn der Promotion an der TU Darmstadt im Bereich der Autoabgaskatalyse
Juni 2006 Ernst-Berl-Preis für das beste Chemie-Diplom im Sommersemester 2005 und Wintersemester 2005/2006 im Fach Technische Chemie an der TU Darmstadt
Januar 2006 Diplom an der TU Darmstadt
Okt. 2000 – Jan. 2006 Chemiestudium an der TU Darmstadt

Schulbesuch

Juni 1999 Abitur an der Herderschule in Gießen
Juni 1999 Auszeichnung der chemischen Industrie für das beste Chemie-Abitur des Jahrgangs
1987 - 1999 Schulbesuch

Wissenschaftliche Arbeiten während des Studiums

- Aug. – Okt. 2003** Vertiefungsarbeit in Technischer Chemie;
„Selektivhydrierung von Acrolein zu Allylalkohol in Mehrphasensystemen“
- Juli 2005 – Jan. 2006** Diplomarbeit in Technischer Chemie:
„Flüssigphasenoxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton an Au/CeO₂-Katalysatoren“

Arbeitserfahrung

- Seit Juli 2010** Angestellter der Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44147 Dortmund
Tätigkeit: Prozessingenieur VT im Bereich Salpetersäure
- Februar 2006 – 2010** Promotion am Ernst-Berl-Institut der TU Darmstadt, Arbeitsgruppe Prof. Claus
- Entwicklung und Betrieb von experimentellen Aufbauten zur Hochdurchsatztechnik sowie für katalytische Untersuchungen von monolithischen Autoabgaskatalysatoren
 - Präparation von Feststoffkatalysatoren
 - Betreuung von Studenten im Rahmen verschiedener Praktika in Technischer Chemie, u.a. im Kurs *„Projektierung chemischer Anlagen“* (Projektierung einer Produktionsanlage für Blausäure nach dem BMA-Verfahren)
- Aug. – Sept. 2001** Werksstudent bei der Merck KGaA; Abteilung Qualitätssicherung
- Sept. 1999 – Aug. 2000** Zivildienst bei der Malteser Hilfsdienst gGmbH, Gießen

Darmstadt, 17.12.2010

.....

(Paul Kern)
